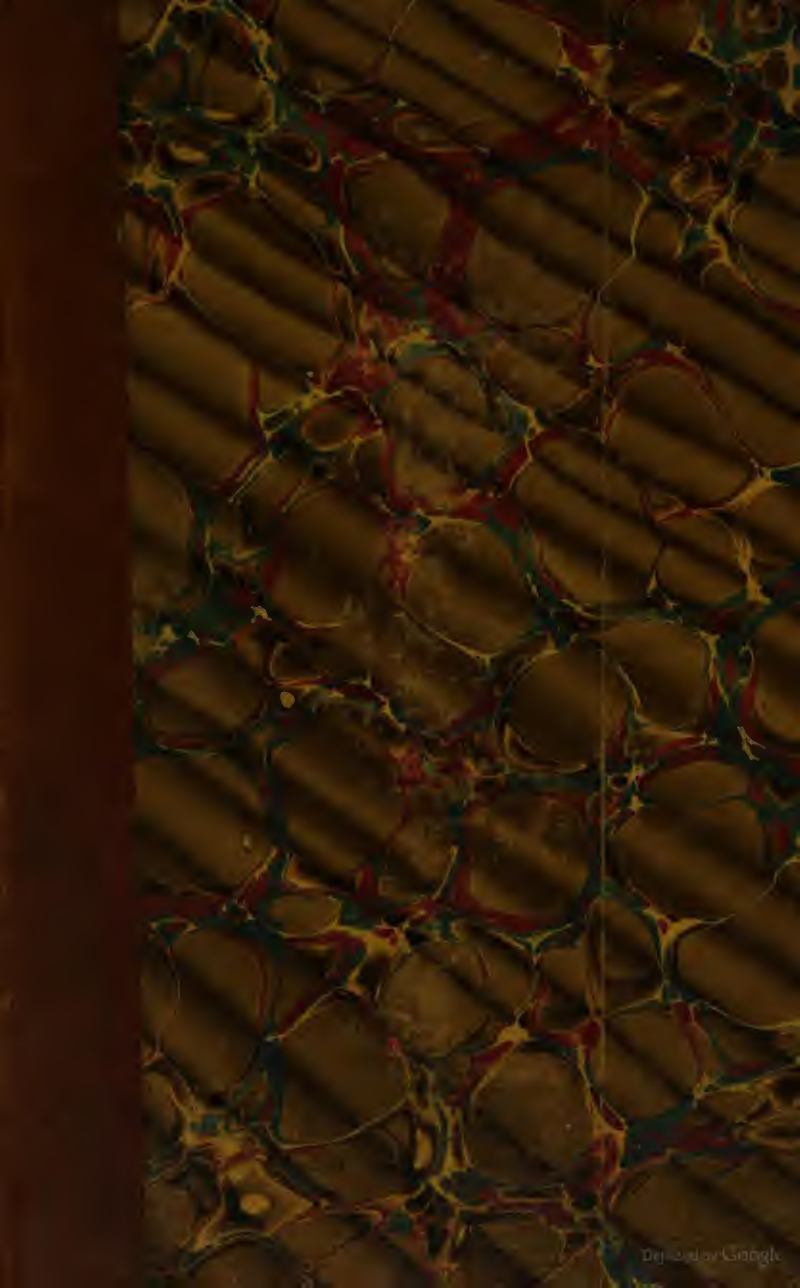


Chem
147 yb -1 Jacquin

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

GRUNDZÜGE

der

allgemeinen und medicinischen

CHEMIE.

Nach den Angaben des

Freiherrn Joseph von Jacquin,

k. k. Regierungsrathes und ordentlichen öffentlichen Professors der Chemie und Botanik an der k. k. Universität zu Wien &.

Redigirt von

Dr. Ignaz Gruber,

pract. Arzte in Wien.

ERSTER BAND,

welcher

die allgemeine und die specielle Chemie der unorganischen Körper enthält.

WIEN.

Verlag von Mörschner und Jasper.

1836.

Digitized by Google

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Erklärung

der in diesem Werke vorkommenden besonderen Abkürzungen.

A. Acidum — *At.* Atom — *Atm.* Atmosphäre.

atm. Luft — atmosphärische Luft.

conc. concentrirt — *chem.* chemisch.

dest. W. destillirtes Wasser.

El. Elektricität — *el.* elektrisch.

Gthle. Gewichtstheile.

K. Z., K. Zoll — Kubikzoll.

M. G. und *M. Gew.* Mischungs-Gewicht.

öst. Ph., öst. Pharm. und *österr. Ph.* österreichische Pharmacopöe.

Rthl. Raumtheil.

s. am Ende eines Wortes säure oder saure.

sp. G., spec. G., spec. Gew. specifisches Gewicht. — Das ohne Zusatz zur Bestimmung der absoluten Menge der Massentheile angegebene Gewicht ist stets das öst. Apothekergewicht, wovon das Pfund = 0,420 Kilogramme, = 0,750 W. Pfund, = 24 Loth des Handelsgewichtes, = 12 Unzen, = 96 Drachmen, = 288 Scrupel, = 5760 Gran. Es bedarf kaum der Erinnerung, dass der *Kilolitre (Kubusmètre)* = 1000 *Kubusdécimètres* oder *Litres* = 706,7 W. Mass, der *Hectolitre* = 100 *Kubusdécimètres* = 70,67 W. Mass, der *Décalitre* = 10 *Kubusdécimètres* = 7,07 W. Mass, der *Litre* oder *Kubusdécimètre* = 0,71 W. Mass und umgekehrt die W. Mass = 1,42 *Litre*, der *Décilitre* = $^1/_{10}$ *Litre* = 0,07 W. Mass; das *Kilogramm* (das Gewicht eines *Kubusdécimètre* reinen Wassers von der T. + 4°) = 10 *Hectogrammes* = 10 *Décagrammes* = 1000 Grammes = 10000 *Décigrammes* = 1,786 W. Pfund und daher das W. Pfund = 0,560 *Kilogramme;* der

Digitized by Google

Mètre aber (der 10 millionste Theil des Quadranten eines Erdmeridians) = 3,164 W. Fuss.

T. Temperatur. (Die angegebenen Temperatursgrade beziehen sich stets auf das 100theilige Thermometer, ausser bei anderer Bezeichnung.) *Th.* und *Thl.* Theil oder Theile.

V. und *Verw.* Verwandtschaft — *V.* mit einer vorstehenden Zahl oder *Vol.* Volumen.

W. Wasser oder Wiener.

Digitized by Google

Inhalt des ersten Bandes.

Die Ziffern bezeichnen die Seiten.

Einleitung.

Geschichtlicher Überblick 3.

Erster Theil.

Allgemeine Chemie 7.

Von der chemischen Verbindung 8, von den Erscheinungen, welche dabei Statt finden 11, von der Zeit, binnen welcher die Verbindung zu Stande kommt 18, von den Veränderungen der Eigenschaften und Verhältnisse der Stoffe, welche durch dieselben bewirkt werden 19.

Von der chemischen Zersetzung 28, durch chemische Verwandtschaft 29, von der Beförderung derselben durch die Cohäsionskraft 32, durch den Luftdruck und die T. des Mediums 33, durch die Schwere 34, von der chemischen Zersetzung durch die Wärme 34, durch das Licht 35, durch die Reibungs-Elektricität 38, durch die Berührungs-Elektricität 39, durch die Lebenskraft 41, von den Erscheinungen, welche während derselben beobachtet werden 41, von der Zeit, binnen welcher dieselbe zu Stande kommt 45, von den Zerlegungsproducten, ihren Eigenschaften und Verhältnissen zu anderen Substanzen 45.

Von der Bestimmung der Verwandtschaftsstärke 46.

Von dem Wesen der Verwandtschaftserscheinungen 47.

Von der Stöchiometrie 52.

Von der Eintheilung der Chemie 65.

Digitized by Google

Zweiter Theil.

Specielle Chemie.

Chemie der unorganischen Körper.

Von den nicht metallischen einfachen Stoffen 69.

1. *Oxygen* 70.

2. *Hydrogen* 78, Hydrogen und Oxygen 80, reines Wasser 83, gemeines Wasser 88, Mineralwasser 91, Meerwasser 97, faulendes Wasser 98.

3. *Stickstoff* 99, Stickstoff und Oxygen 101, atmosphärische Luft 101, Salpeters. 104, salpetrige Säure 112, salpetrige Salpeters. 113, Salpetergas 114, Stickstoffoxydul 124, Stickstoff und Hydrogen-Ammoniak 115, Ammonium 121.

4. *Kohlenstoff* 122, Kohlenstoff und Oxygen 130, Kohlenoxydgas 130, Kohlens. 131, Kohlen- und Wasserstoff 137, Kohlen- und Stickstoff 138, Cyan und Oxygen 142, Cyan und Hydrogen-Blaus. 144, Cyan-Hydrogen- und Oxygen (Cyanurs.) 151, kohlens. Ammoniak 151.

5. *Bor* 154, Bor- und Oxygen (Bors.) 155, Verbindungen des Bors mit andern Stoffen 158.

6. *Phosphor* 159, Phosphor und Oxygen 164, rothes Phosphoroxyd 164, hypophosphorige Säure 165, phosphorige Säure 165, Phosphors. 166, Pyrophosphors. 168, Phosphor und Hydrogen 170, Phosphorstickstoff 171, Phosphorkohlenstoff 171, Verbindungen des Phosphors mit andern Stoffen 171, Phosphormetalle 172.

7. *Schwefel* 172, Schwefel und Oxygen 179, unterschweflichte Säure 179, schweflige Säure 179, Unterschwefels. 181, Schwefelsäure 182, schwefels. Ammoniak 191, Schwefel und Hydrogen 192, hydrothionige Säure 192, hydrothionigs. Ammoniak 194, Hydrothions. 195, hydrothions. Ammoniak 202, Schwefel und Kohlenstoff (Kohlensulfid) 203, Schwefelcyan 206, Schwefelwasserstoffcyan 208, Verbindungen des Schwefels mit Bor, mit Phosphor, mit Metallen 209.

8. *Selen* 210, Verbindungen des Selens mit andern nicht metallischen 211, und metallischen Stoffen 212.

9. *Jod* 212, Jod und Oxygen, Jodoxyd, jodige Säure und Jods. 216, Überjodsäure, Jod und Hydrogen Hydriods. 217, hydriodige Säure 219, Verbindungen des Jods mit andern Stoffen 220.

Digitized by Google

10. *Chlor* 220, Chlor und Wasser 223, Chlor und Oxygen, Chloroxyd, chlorige Säure 226, Chlors. 228, Überchlors. 229, Chlor und Hydrogen (Salzs.) 230, Chlor und salpetrige Säure (Königswasser) 235, salzs. Ammoniak 236, Verbindungen des Chlors mit andern Stoffen 240.

11. *Brom* 242, Brom und Oxygen 245, Brom und Hydrogen 245, Verbindungen des Broms mit andern Stoffen 247.

12. Fluor 248, Fluor und Hydrogen (Flusss.) 249, Fluor mit andern Stoffen 250.

Von den metallischen einfachen Stoffen 251.

13. *Kiesel* 253, Kiesel und Oxygen 254, Verbindungen des Kiesels mit andern Stoffen 257.

14. *Zirkon* und seine Verbindungen 259.

15. *Alumium* 260, Alumium und Oxygen, Alaunerde 260, salpeters. Alaunerde 262, schwefels. Alaunerde 263, Verbindungen des Alumiums mit andern Stoffen. 264.

16. *Glycium* und seine Verbindungen 265 — 266.

17. *Thorium* und seine Verbindungen 266 — 267.

18. *Yttrium* und seine Verbindungen 267.

19. *Cerium* und seine Verbindungen 267.

20. *Arsen* 268, Arsen und Oxygen 270, arsenichte Säure 270, Arseniks. 278, Arsen und Hydrogen 279, Arsen und Phosphor 279, Arsen und Schwefel 280, Arsen und Jod 281, Arsen und Chlor 281, Arsen und Brom, Arsen und Fluor, Arsen und Metalle 282.

21. *Kalium* 282, Kalium und Oxygen 284, Kaliumoxyd 285, Kaliumsuperoxyd 288, salpeters. Kali 289, Kohlenkalium 293, einfach kohlens. Kali 294, doppelt kohlens. Kali 298, Cyankalium 300, Phosphorkalium 301, Kalium und Schwefel 302, Schwefelleber, dreifach Schwefelkalium 302, fünffach Schwefelkalium 304, vierfach, zweifach und einfach Schwefelkalium 304, einfach schwefels. Kali 305, doppeltschwefels. Kali 306, Schwefelcyankalium 307, Jodkalium 307, Chlorkalium 309, chlors. Kali 309, Verbindungen des Kaliums mit andern Stoffen 311, schwefels. Alaunerde-Kali 312, arsenichts. und arseniksaures Kali 316.

22. *Natrium* und Natron 318, Natriumsuperoxyd 318, salpeters. Natron 318, einfach kohlens. Natron 319, anderthalb kohlens. Natron 322, doppelt kohlens. Natron 322, bors. Natron 323, phos-

Digitized by Google

phors. Natron 325, doppelt phosphors. Natron 328, Natrium und Schwefel 328, schwefels. Natron 329, doppelt schwefels. Natron 332, Chlornatrium 332, chlorsaures Natron 335, Chlornatron 336, Verbindungen des Natriums mit andern Stoffen 336.

23. *Lithium* 338, Lithion 339, kohlens. Lithion 340.

24. *Barium* 340, Baryterde 341, Bariumsuperoxyd 342, salpeters. Baryterde 343, kohlensaure Baryterde 344, Phosphorbarium und phosphors. Baryterde 345, Barium und Schwefel 345, schwefels. Baryterde 346, Jodbarium 347, Chlorbarium 347, Brombarium 349.

25. *Strontium* und seine Verbindungen 350.

26. *Calcium* 351, Calciumoxyd 351, Calciumsuperoxyd 355, salpeters. Kalkerde 355, einfach und doppelt kohlens. Kalkerde 356, Phosphorcalcium und phosphors. Kalkerde 357, Schwefel und Calcium, Kalkschwefelleber 358, schwefels. Kalkerde 360, Jodcalcium und Jod-Calcium und Oxygen 361, Chlorcalcium 361, Chlorkalk 364, chlors. Kalk 366, Fluorcalcium 366, arsenichts. und arseniks. Kalkerde 366.

27. *Magnesium* 367, Magnesia 368, salpeters. Magnesia 370, kohlens. Magnesia mit Magnesiahydrat 370, einfach und doppelt kohlens. Magnesia 372, Phosphors. und Magnesia 373, schwefels. Magnesia 374, Chlormagnesium 377.

28. *Tellur* 377, seine Verbindungen 378.

29. *Tantal* und seine Verbindungen 380.

30. *Titan* und seine Verbindungen 381.

31. *Chrom* und seine Verbindungen 381.

32. *Vanadin* und seine Verbindungen 383.

33. *Molybdän* und seine Verbindungen 386.

34. *Wolfram* und seine Verbindungen 386.

35. *Antimon* 386, Antimon und Oxygen 391, Antimonoxyd 392, antimonichte Säure 394, Antimons. 395, unausgesüsstes und ausgesüsstes schweisstreibendes Spiessglanz, Spiessglanzsalpeter und Spiessglanzweiss 396, Phosphorantimon 397, Schwefel und Antimon 397, rohes Spiessglanz 397, zerfliessliche und trocken bleibende Spiessglanzleber 399, Spiessglanzsafran 394 und 400, hydrothionigs. Antimonoxyd-Natron 401, Spiessglanzkalkschwefelleber 402, mineralischer Kermes 403, antimoniges Sulfid 408, Spiessglanzgoldschwefel 408, Jod und Antimon 411, Chlor und

Digitized by Google

Antimon Spiessglanzbutter, Algarothpulver u. s. w. 411, Verbindungen des Antimons mit andern Stoffen 414.

36. *Mangan* 414, Mangan und Oxygen 415, Braunstein 416, Mangans. und Übermangans. 418, Verbindungen des Mangans mit andern Stoffen 419.

37. *Zinn* 420, Zinn und Oxygen 423, Zinn und Schwefel 425, Zinn mit andern Stoffen 425 — 426.

38. *Wismuth* 427, Wismuth und Oxygen 428, salpeters. Wismuthoxyd 429, Wismuth und Chlor, Wismuth und Schwefel 431.

39. *Blei* 431, Blei und Oxygen 433, salpeters. Bleioxyd 437, Cyanblei, Kohlenblei und kohlens. Bleioxyd 437 — 438, Blei und Phosphor 438, Bleioxyd und Phosphors. 439, Schwefel und Blei und schwefels. Bleioxyd 439, Jodblei 440, Chlorblei 440, Verbindungen des Bleies mit andern Stoffen 440 — 442.

40. *Kadmium* und seine Verbindungen 442 — 444.

41. *Zink* 444, Zinkoxyd 446, Zinkhyperoxyd, salpeters., kohlens., blaus. Zinkoxyd 449, Schwefelzink 450, schwefels. Zinkoxyd 450, Jodzink-Chlorzink und Verbindungen des Zinks mit andern Stoffen 452.

42. *Kobalt* und seine Verbindungen 453.

43. *Nickel* und seine Verbindungen 455.

44. *Eisen* 457, Eisen und Oxygen 463, Eisenoxydul 464, Eisenoxyduloxyd 465, Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat 468, salpeters. Eisenoxydul und Eisenoxyd 471, Kohleneisen 471, Stahl 472, kohlens. Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat mit kohlens. Eisenoxydul und Eisenwasser 473, Eisencyanür und blaus. Eisenoxydul 474, Eisenoxydulblausäure 475, blaus. Eisenoxydulkali 475, blaus. Eisenoxydul-Zinkoxyd 477, blaus. Eisenoxydul-Eisenoxyd 477, Eisencyanid 478, Eisenoxydblausäure und blausaures Eisenoxydkali 478, schwefelblaus. Eisenoxydul und Eisenoxyd 479, Phosphor und Eisen und Phosphors. und Eisenoxyde 479, Eisen und Schwefel 479, einfach Schwefeleisen 480, Schwefelkies 482, schwefels. Eisenoxydul 482, Jodeisen 485, Eisen und Chlor 486, eisenhaltige Salmiakblumen 489, Bromeisen 490, Eisenlegirungen 499.

45. *Uran* und seine Verbindungen 491.

46. *Kupfer* 492, Kupfer und Oxygen 494, salpeters. Kupferoxyd 497, kohlens. Kupferoxyd-Cyankupfer 498, phosphors. Kupferoxyd-Schwefelkupfer 499, schwefels. Kupferoxyd 500, schwefels. Ku-

Digitized by Google

pferoxydammoniak 502, blaues Augenwasser 503, Jodkupfer 504, Kupfer und Chlor 504, Kupferlegirungen 505, Verzinnen 506.

47. *Quecksilber* 507, Quecksilber und Oxygen 509, Quecksilberoxydul 509, Quecksilberoxyd 510, salpeters. Quecksilberoxydul 513, salpeters. Quecksilberoxyd 514, Hahnemann'sches Quecksilber 515, Cyanquecksilber 517, knalls. Quecksilberoxyd 518, phosphors. Quecksilber 519, schwarzes doppelt Schwefelquecksilber 520, rothes doppelt Schwefelquecksilber 522, schwefels. Quecksilber 525, Jodquecksilber 526, Quecksilberchlorür 527, Quecksilberchlorid 530, weisser Quecksilberniederschlag 533, Bromquecksilber 534, Amalgame 535.

48. *Silber* 536, Silberoxyd 540, salpeters. Silberoxyd (Höllenstein) 541, Knallsilber 543, knalls. Silberoxyd 544, Schwefelsilber und schwefels. Silberoxyd 545, Jodsilber und überjods. Silberoxyd 545, Chlorsilber 546, Bromsilber 546, Silberlegirungen 547.

49. *Gold* 548, Gold und Oxygen 550, Goldoxyd 551, Knallgold 552, Cyangold 553, Phosphorgold 553, Schwefelgold 553, Jodgold 553, saures salzs. Goldoxyd 554, Goldchlorid und Goldchlorür 555, salzs. Goldoxydnatron 555, Goldlegirungen 556, Goldpurpur 557, Karatirung 558.

50. *Platin* 559, Platin und Oxygen 563, Chlorplatin 564, Verbindungen des Platins mit anderen Stoffen 564 — 566.

51. *Iridium* 566, seine Verbindungen 567.

52. *Palladium* 567, seine Verbindungen 568.

53. *Rhodium* 568, seine Verbindungen 569.

54. *Osmium* 569, seine Verbindungen 570.

Digitized by Google

GRUNDZÜGE

der

allgemeinen und medicinischen

CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Einleitung.

1. *Die Chemie* ist jener Zweig der Naturwissenschaft, welcher sich mit den einfachen Stoffen, mit deren Verbindungen, mit den Ursachen und Gesetzen ihrer Zusammensetzungen oder Trennungen beschäftiget.

Sie beschränkt sich entweder auf die systematische Darstellung ihres Gegenstandes, ohne Rücksicht auf den Nutzen und seine Anwendung im praktischen Leben, und heisst *reine* oder *theoretische Chemie*, oder sie weiset zugleich auf die Anwendbarkeit der einfachen oder zusammengesetzten Körper in der Heilkunde, den Künsten etc. hin, und erklärt nebstdem die Erscheinungen und Wirkungen, welche bei der Anwendung Statt finden, und wird dann *angewandte Chemie* genannt.

2. Soll nun die Chemie auf die Heilkunde angewandt werden, soll sie *medizinische Chemie* seyn; so wird sie alle einfachen Stoffe und zusammengesetzten Körper, welche den lebenden Organismus, und insbesondere den Menschen bilden, welche seine Erhaltung, sein Erkranken, seine Wiederherstellung oder gänzliche Zerstörung bewirken, kennen lehren, und zugleich zeigen müssen, auf welche Weise diese Körper selbst gebildet und zusammengesetzt werden, und wie sie bei gegenseitiger Berührung diese verschiedenen Erscheinungen und Veränderungen bewerkstelligen.

Man kann daher auch die medizinische Chemie wieder in die *physiologische*, *diätetische*, *pathologische*, *pharmaceutische* und

Digitized by Google

gerichtliche Chemie trennen. Die Lehre scheint aber durch diese Trennung an Deutlichkeit so viel nicht zu gewinnen, als die Darstellung dabei an nöthiger Kürze verliert. Um diese mit der möglichsten Klarheit im Vortrage zu vereinigen, scheint es nöthig, nach vorausgeschicktem geschichtlichen Überblick, die allgemeine Chemie zu entwickeln, und, bei der Auseinandersetzung der Gesetze und Ursachen der chemischen Thätigkeit, der unwägbaren Stoffe *(Imponderabilien)*, die uns gewöhnlich als Eigenschaften der in physikalischer Wechselwirkung begriffenen ponderablen Stoffe oder Körper erscheinen, nur in so fern zu erwähnen, als sie selbst bei der chemischen Wechselwirkung derselben wahrgenommen werden und auf diese Einfluss äussern. Mit den einfachen Stoffen und ihren wechselseitigen Verbindungen wird dann die spezielle Chemie, die Aneinanderreihung der chemischen Thatsachen beginnen, durch die in der Zusammensetzung allmählig steigenden Ordnungen der Körper fortgesetzt, und mit den vielfachen sehr mannigfaltigen Verbindungen der organischen Natur und der durch chemische Thätigkeit zu erklärenden Lebenserscheinungen geschlossen. Dass die medizinische Chemie dem Arzte und Apotheker nicht allein nützlich, sondern nothwendig, ja unentbehrlich ist, fällt schon bei geringer Beleuchtung ihres Gegenstandes in die Augen.

Digitized by Google

Geschichtlicher Überblick.

3. Die Chemie ward erst zu Ende des siebzehnten Jahrhunderts eine *systematische Lehre.* Bis dahin kannte man nur *einzelne chemische Thatsachen,* die freilich mit dem geschichtlichen Ursprunge des Menschengeschlechtes schon beginnen. So wusste Tubalkain, der achte Mensch nach Adam, das Kupfer und Eisen zu bearbeiten, Noah den Wein zu bereiten. Nach den ältesten Schriften soll Thoyth den Ägyptiern, Toaut den Phöniziern, Hermes den Griechen und Merkurius den Römern den ersten Unterricht in manchen nützlichen Kenntnissen und Künsten ertheilt haben. Die *Ägyptier* machten ohne Zweifel die meisten Fortschritte, denn sie bereiteten Salmiak, Natron, Kochsalz, Alaun, Glas, Ziegel, bemalte Töpferwaaren, verschiedene Metalle, Seife, Bier, Essig, mehrere Arzeneien, und wussten Leichname vor Verwesung zu bewahren. — Auch den *Chinesen* ist seit undenklichen Zeiten die Bereitung des Schwefels, Salpeters, Schiesspulvers, Boraxes, Porzellans, Grünspans, Papieres u. s. f. und der beiläufig 300 bei ihnen gebräuchlichen Arzeneien geläufig, die Chemie scheint sich aber noch keiner wissenschaftlichen Bearbeitung erfreuet zu haben. — Die *Griechen* lernten von den Ägyptiern, überliessen sich jedoch bald unfruchtbaren Speculationen, und förderten dadurch die Erweiterung der chemischen Kenntnisse nicht. So stellte Anaximander die vier, bis in die neuere Zeit für einfach gehaltenen Elemente, „*Erde, Feuer, Luft* und *Wasser,*“ auf. Aristoteles hielt hingegen die Materie für identisch, und erklärte ihre anscheinende Verschiedenheit aus der verschieden angenommenen Form ihrer klein-

Digitized by Google

sten Theilchen. — Noch weniger thaten ihre Schüler, die *Römer*, und mit dem Umsturze des römischen Reiches, mit der Völkerwanderung, wären auch diese wenigen Kenntnisse für Europa beinahe verloren gegangen, hätten nicht die *Araber* sie uns erhalten, und durch ihr Streben den *Stein der Weisen* — ein Mittel, unsterblich zu werden, und unedle Metalle in edle zu verwandeln — aufzufinden, sie vervielfältiget. Dadurch veranlasst fand Geber im achten Jahrhunderte die Schwefelmilch, die Salpetersäure, das Königswasser, die Goldauflösung, den Silbersalpeter, Quecksilbersublimat etc.; so ward durch Albukasis die Destillation des Weines und Essigs sammt der Destillirblase bekannt. Kaum waren diese Kenntnisse durch die Kreuzzüge über Europa verbreitet worden, so erweckte der Durst nach Gold und das Verlangen nach Unsterblichkeit auch hier das Streben zu weiteren Fortschritten. Die verschiedentlichsten in dieser Absicht unternommenen technischen Arbeiten wurden bald vereint, unter dem Namen *Alchemie*, dargestellt, und der ausgezeichnete Arzt Paracelsus im sechzehnten Jahrhunderte war der erste öffentliche Lehrer derselben. Vor ihm zeichnete sich besonders Raimund Lullius im vierzehnten und Basilius Valentinus im fünfzehnten Jahrhunderte durch viele Entdeckungen aus. Dieses alchemistische Treiben war mit wenigen aber rühmlichen Ausnahmen bis zu Ende des siebzehnten Jahrhunderts allgemein. Dahin gehören Libav, van Helmont, Baco von Verulam, Albertus Magnus, Kircher, Conring, Sylvius, Guibert, Keppler, Agricola u. m. a., welche theils die, leider vielfältig Statt gefundenen, Fälschungen und Betriegereien aufdeckten, theils auf wissenschaftliche Forschung drangen, und sie auch förderten.

4. Erst nachdem aber durch Newton's Untersuchungen über Anziehung und Licht, durch Toricelli's und Guerike's Darstellung des luftleeren Raumes die Physik grosse Fortschritte gemacht hatte, und sich durch die Arbeiten eines Glauber, Brandt, Kunkel, Lemery, Homberg u. s. f., auch die chemischen Thatsachen er-

Digitized by Google

weitert hatten, trat Georg Ernst Stahl im Anfange des achtzehnten Jahrhundertes als Gründer eines Systems der Chemie auf. Er benützte zu dessen Begründung die, von Albertus Magnus und von seinem Lehrer, Becher, ausgesprochene, Ansicht über das Wesen der Verbrennung und indem er alle bekannten chemischen Thatsachen auf dieselbe zurückzuführen und dadurch zu erklären trachtete, entwickelte er die erste *Theorie* der Chemie, die *phlogistische*. Zur wissenschaftlichen Kunst erhoben, fand die Chemie eifrige Bearbeiter. Die unermüdlichen Versuche, vielfältigen Beobachtungen und glücklichen Entdeckungen eines Black, Marggraf, Scheele, Bergmann, Cavendish, Priestley und des unglücklichen Lavoisier bestätigten aber noch in demselben Jahrhunderte die, von Majow bereits im Anfange desselben ausgesprochene, Unhaltbarkeit dieses Lehrgebäudes, und es wurde eine neue passendere Lehre von Lavoisier aufgestellt und den chemischen Erscheinungen zu Grunde gelegt. Diese fand zwar unter den Anhängern der Alten anfangs viele Gegner, der darüber entstandene Streit führte aber gerade zur siegreichen Befestigung und weitern Entwicklung derselben. Sie wurde im Gegensatze zur vorigen die *antiphlogistische Theorie* der Chemie genannt.

5. Nun machte die Physik sehr rasche Fortschritte, und beleuchtete manches dunkle Gebieth der Chemie. Die ununterbrochen fortgesetzten Forschungen über die Anziehung, die Wärme, das Licht, die durch Galvani entdeckte und nach ihm benannte Erregungsart der Elektricität, die Erfindung der galvanischen Säule durch den scharfsinnigen Volta, und ihre vervielfältigte Anwendung zu chemischen Untersuchungen durch Humphry Davy, Gay-Lussac, Thenard u. a. führten zu den ausserordentlichsten Entdeckungen in der Chemie. Diese zeigten im Vereine mit der von Klaproth, Berthollet, Fourcroy, Vauquelin, Tennant, Wollaston, Berzelius u. v. a. gemachten überraschenden Masse von Versuchen und Beobachtungen, dass auch das System Lavoisier's ferner nicht ausreiche. Immer mehr scheint

Digitized by Google

sich nun die Ansicht befestigen zu sollen, dass die Elektricität die chemischen Erscheinungen bedinge, welche Berzelius zum *elektro-chemischen Systeme* völlig erhoben hat. Auch die Stöchiometrie, welche Wenzel, Richter und Dalton begründet haben, verdankt ihre gegenwärtige Ausbildung dem unermüdeten Berzelius.

Der Raum erlaubt nicht, alle jene hochverdienten Männer hier zu nennen, welche in der neuesten Zeit mit einzelnen Zweigen der Wissenschaft erfolgreich sich beschäftiget haben. Die vielfältigen und ganz vorzüglichen Leistungen und Anstrengungen waren aber nicht hinreichend, alle Puncte aufzuhellen. Noch immer sind viele und für die Heilkunde besonders wichtige Thatsachen in dichte Nebel gehüllt, oder sie fehlen ganz. Kein geringer Sporn für den eifrigen Forscher!

Erster Theil.

Allgemeine Chemie.

6. In das Gebieth der Chemie werden jene Naturerscheinungen und Wirkungen gewiesen, welche durch die wechselseitige Anziehung oder Verwandtschaft verschiedenartiger Körper bei unmerklichen Entfernungen entstehen. Diese Anziehung oder *Verwandtschaft* heisst daher die *chemische (Attractio, Affinitas chemica)*. Ihre Wirkungen sind Verbindungen *(Syntheses)* und Zerlegungen *(Analyses)*. Tritt sie zwischen zwei verschiedenartigen Körpern in Thätigkeit, so bewirkt sie nemlich ihre Vereinigung zu einem neuen, von jedem der einzelnen Körper verschiedenen, gleichförmigen Ganzen, und strebt diese Verbindung auch fortwährend zu erhalten. Die durch die chemische Verwandtschaft bewirkte innige Verbindung heterogener Körper heisst eine *chemische Verbindung, eine Mischung, Auflösung;* die durch diese Verbindung entstandenen neuen zusammengesetzten Körper heissen chemisch verbundene, *chemisch zusammengesetzte* oder *gemischte Körper;* die verschiedenartigen Körper aber, welche durch ihre wechselseitige Verbindung den neuen zusammengesetzten Körper dargestellt haben, nennt man die *chemischen Bestandtheile*, oder *Bestandtheile desselben (partes constitutivae, molecules constituentes)*. Die chemisch verbundenen verschiedenartigen Körper lassen sich nicht durch mechanische Mittel, wohl aber durch die chemische Verwandtschaft, oder durch eine andere Anziehung, Elektricität, Licht, Wärme und Lebenskraft unter günstigen Umständen trennen. Sind die durch diese *Zerlegung* eines mehr-

Digitized by Google

fach zusammengesetzten Körpers erhaltenen Bestandtheile selbst noch zusammengesetzt, so heissen sie seine *näheren Bestandtheile*, im Gegensatze von seinen *entfernteren* oder *entferntesten*. Diese letzteren sind jene 54 Körper, welche man bisher noch durch kein Mittel in ungleichartige Bestandtheile trennen konnte, und die man daher auch *chemisch-einfache* oder unzerlegte Körper, der Kürze wegen auch *Elemente*, *Grundstoffe* nennt.

So sind der Schwefel und das Quecksilber zwei heterogene Körper, werden sie durch die chemische Verwandtschaft mit einander verbunden, so entsteht Zinnober — ein homogener Körper, welcher sowol vom Schwefel als vom Quecksilber sehr verschieden ist. Schwefel und Quecksilber sind die chemischen Bestandtheile des Zinnobers. — Der Quecksilbervitriol besteht aus Schwefelsäure und Quecksilberoxyd, die Schwefelsäure selbst kann in Schwefel und Sauerstoff, das Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt werden: folglich sind Schwefelsäure und Quecksilberoxyd die näheren, Schwefel, Quecksilber und Sauerstoff aber die entfernteren Bestandtheile des Quecksilbervitriols.

I. Von der chemischen Verbindung.

Jeder der einfachen Stoffe hat zu mehreren Andern Verwandtschaft; die unter günstigen Umständen dadurch entstehenden zusammengesetzten Körper zeigen Affinität gegen andere einfache oder zusammengesetzte Stoffe, und die hieraus entspringenden Verbindungen lassen sich wieder mit ähnlichen Zusammensetzungen vereinigen.

Solche Verbindungen, wobei kein früheres Verwandtschaftsband gelöst wird, wurden einer eigenen Art der Verwandtschaft zugeschrieben, die man die *Verwandtschaft der Zusammensetzung* oder *die mischende Verwandtschaft (affinitas mixtionis)* nannte. Als Unterarten dieser mischenden Verwandtschaft wurden von den älteren Chemisten folgende Fälle angesehen: Lässt sich mit dem Stoffe A ein Stoff C unmittelbar nicht verbinden, wird er aber mittelst der vorausgehenden Verbindung mit dem Stoffe B zu BC auch mit A verbindbar, so nannten sie diess eine *aneignende vermittelnde Verwandtschaft (affinitas appropriata)*. Ist weder B noch C für sich mit A verbindbar, lässt sich aber ihre Verbindung BC mit A vereinigen, so hiess dieses die *neuerzeugte Verwandtschaft (affinitas producta)*, weil durch die Verbindung BC eine Verwandtschaft entsteht, die den einzelnen Stoffen nicht eigen war.

Digitized by Google

8. Diejenigen Stoffe, welche sich mit einander zu vereinigen streben, zeigen dieses Bestreben nicht in gleichem Grade. Die Verwandtschaft zwischen verschiedenen Körpern und einem bestimmten Stoff ist ihrer Stärke nach so verschieden, als jene Körper selbst. Den *Verwandtschaftsgrad*, auch die *Verwandtschaftsstärke* oder *Verwandtschaftsstufe* genannt, bezeichnet man am gewöhnlichsten durch den ziemlich unbestimmten Ausdruck *nähere Verwandtschaft.*

9. Es lassen sich nicht alle ungleichartigen Stoffe mit einander vereinigen. Ob solchen unverbindbaren Stoffen gegenseitig alle Verwandtschaft fehlt, oder ob es diesen nur an der, zur Überwindung widerstrebender Kräfte, nöthigen Stärke gebricht, kann der Erfahrung gemäss nicht entschieden werden. Die überhaupt zur Bildung chemischer Verbindungen erforderlichen *Bedingungen* sind: *a) die unmittelbare Berührung der zu verbindenden Stoffe, b) eine der Summe der, der Vereinigung entgegenwirkenden, Kräfte an Stärke überwiegende Verwandtschaft.* Solche widerstrebende Kräfte sind die *Cohäsionskraft* und die *Lebenskraft.* Daher können der Erfahrung zufolge zwei starre Körper sich nur sehr selten mit einander verbinden. Hier scheint die, wegen Unbeweglichkeit der Massentheile, durch überwiegende Cohäsionskräfte, nur unvollkommene Berührung, manchmal aber auch die oberflächlich neu erzeugte und die weitere Berührung sodann aufhebende Verbindung, die völlige Vereinigung zu hindern. In der Regel muss also vorher wenigstens einer der starren Stoffe in den flüssigen Zustand versetzt werden; das *Corpora non agunt nisi fluida* der Alten. Die *Wärme* dehnt alle Körper aus, schwächt die Cohäsion, begründet und erhält den flüssigen Zustand der bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre tropfbar- und elastischflüssigen Körper, sie schmilzt die starren Stoffe und hat daher einen ungemein grossen Einfluss auf die chemische Verbindung. Je nachdem ein starrer Körper durch vorläufige Auflösung in einem bei der gewöhnlichen Temperatur flüssigen Körper oder durch Schmelzen flüssig und dadurch zur chemischen

Digitized by Google

Verbindung mit einem andern Stoffe fähig wird, unterscheidet man die chemische Verbindung oder *Auflösung auf nassem* und auf *trokenem Wege*. Die durch den flüssigen Zustand bedingte Beweglichkeit der Aggregationstheile veranlasst ohne Zweifel eine grössere Annäherung der beiden Stoffe, eine Vermehrung der gegenseitigen Berührungspuncte, wodurch alle Augenblicke neue Theile zur Thätigkeit gelangen, und dadurch eine relative Steigerung der Verwandtschaft. Ist ein Stoff flüssig und der andere fest, so muss dieser nicht selten durch Stossen, Körnen, Schneiden, Raspeln, Quetschen, Erwärmen seiner Cohäsion zum Theil beraubt werden, damit die chemische Verbindung völlig zu Stande kommt. So lange eine organische Substanz ihr individuelles Leben behauptet, lässt sie sich nicht chemisch verbinden, erst nachdem jenes aufgehoben ist, tritt die chemische Thätigkeit ein, und die, in den lebenden Organismen vor sich gehenden chemischen Verbindungen weichen in ihren Gesetzen und Wirkungen von den todten organischen und unorganischen so ab, dass man sie nach diesen weder beurtheilen noch weniger aber darstellen kann.

Solche seltene Fälle sind krystallisirte Kleesäure, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalk vereinbar ist — die Stahlbereitung durch Cementation — die Zersetzungen des Salmiaks durch Kalk bei der gewöhnlichen, des Kochsalzes durch Quecksilbervitriol bei höherer Temperatur. — Operationen auf nassem oder trocknem Wege sind die *kalte* und *warme Auflösung*, die *kalte* und *heisse Infusion*, die *Maceration*, die *Digestion*, die *Abkochung*, die *nasse* und *trockne Destillation*, die *Sublimation* und das *Schmelzen*.

10. Das Flüssigseyn des einen oder der beiden zu verbindenden Stoffe ist aber nicht immer allein hinreichend, damit eine chemische Verbindung erfolge, sondern ihr Gemenge muss öfter ganz besonderen Einwirkungen ausgesetzt werden. Dahin gehören: die *fleissige Bewegung* der gemengten Massen. Bei mit starren oder tropfbarflüssigen Körpern sich verbindenden Luftarten, die *Erniedrigung der Temperatur* oder *ein künstlicher Druck*. So sind nicht selten *bestimmte Temperatursgrade* nöthig, damit zwei schon zusammengemengte flüssige Körper sich chemisch

Digitized by Google

verbinden, z. B. der Siedepunct. Andere lassen sich bloss durch *vereinte Anwendung von Licht und Wärme* durch das Sonnenlicht, die Glühhitze oder in der Flamme vereinigen. Einige schon innig gemengte elastische Flüssigkeiten werden erst durch das Durchschlagen eines *elektrischen Funken* oder *Stromes*, und da oft nur am Vereinigungspunct der beiden zusammentreffenden Elektricitäten chemisch verbunden. Oder *eine Luft muss mit einem andern Körper in dem Augenblicke in Berührung kommen, wo sich dieser* aus einer festen oder tropfbarflüssigen Verbindung *eben entwickeln will* und die Luftform noch nicht angenommen hat oder die Verbindung muss durch *die Gegenwart starrer Körper in fein vertheiltem Zustande* vermittelt werden. In diesen Fällen wird vielleicht die Verwandtschaft der Körper durch eine schnelle vorläufige Verbindung mit den Imponderabilien abgeändert und zwar gesteigert, oder die Affinität kann freier wirken, indem die ihr widerstrebenden Kräfte durch diese Einflüsse geschwächt werden, oder die gegenseitigen Berührungspuncte der Stoffe werden durch Ausdehnung, Zusammendrückung oder Verschiebung der Massentheile auf eine zur Verbindung nöthige Weise vermehrt.

11. Bei jeder chemischen Verbindung hat man *a) die verhältnissmässige Menge der einzelnen in die Verbindung eingehenden Stoffe, b) die Erscheinungen, die dabei Statt finden, c) die Zeit*, binnen welcher die Verbindung zu Stande kommt und *d) die Veränderungen der Eigenschaften*, welche die Stoffe durch dieselben erlitten haben, zu beachten.

Die relative Menge, in welcher sich die Körper chemisch verbinden, ist Gegenstand der Stöchiometrie.

12. Alle chemischen Verbindungen sind mit *Erregungen der Elektricität* verbunden. Da nemlich bei jeder chemischen Verbindung zwei heterogene Körper in sehr nahe Berührung kommen, und ihre Massentheile, während der Vereinigung, in Bewegung begriffen seyn müssen, so wird den bisherigen Erfahrungen zufolge, während jeder chemischen Verbindung, eine Störung des elektrischen Gleichgewichts in beiden Stoffen Statt finden, Elektrici-

Digitized by Google

tät hervorgebracht werden. Mittelst empfindlicher Elektroskope, vorzüglich mit der Magnetnadel, hat man bereits bei vielen chemischen Verbindungen frei sich bewegende Elektricität beobachtet. Der Schweigger'sche Multiplicator zeigt die Spannung um so grösser an, je heterogener die Stoffe sind, und derselbe Stoff wird bei der Vereinigung mit dem einen Körper positiv, bei der Verbindung mit einem andern negativ elektrisch, ja er zeigt sich nicht selten bei der blossen Berührung mit einem Stoffe positiv, bei beginnender chemischer Einwirkung wird er aber negativ und umgekehrt. Nur das Oxygen und das Kalium machen hierin eine Ausnahme, indem sie sich, bei ihren Verbindungen mit den bis jetzt bekannten Stoffen, jener immer negativ, dieser immer positiv verhalten. Die Erwärmung der Mischung steigert die Spannung der Elektricität in den beiden Körpern.

Das Kali und Natronhydrat sind z. B. während der Auflösung im Wasser positiv und dieses negativ, dieselben Körper zeigen in blosser Berührung mit Säuren positive und die Säuren negative Elektricität, in dem Momente aber, als die chemische Einwirkung zwischen ihnen beginnt, werden das Kali und Natronhydrat negativ und die tropfbarflüssige Säure positiv elektrisch. Beim Auflösen von Alaunerde, Zinkoxyd und Bleioxyd im Hydratzustande in wässrigem Kali sammelt sich die positive Elektricität in den ersteren Substanzen, die negative im Kali, nur ist die Intensität geringer als bei der Vereinigung des Alkali's mit Säuren; eben so verhalten sich Natron und Ammoniak u. s. f. *(Beequerel)*. Indessen sind diese Beobachtungen leider noch nicht sehr zahlreich und wegen der Schwierigkeiten des Versuches nicht immer sicher.

13. Bei mehreren chemischen Verbindungen wird *Lichtentwicklung* in verschiedenem Grade beobachtet. Phosphor und mehrere meistens Phosphor oder auch Kohlenstoff und Hydrogen hältige Materien, wenn sie sich mit dem Oxygen der Luft bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre verbinden, verursachen durch diese Vereinigung eine schwächere oder stärkere, kurze oder dauernde, selbst verschiedenfarbige Lichterscheinung. Dieses Leuchten heisst daher auch *Phosphoresciren* und ist nur mit ge-

Digitized by Google

ringer oder gar nicht wahrnehmbarer Wärmeentwicklung verbunden. Das Leuchten lebender Pflanzen und Thiere (vorzüglich Insecten und Würmer) mancher Menschen in krankem Zustande scheint chemischen Ursprungs zu seyn. In den in Dunklem leuchtenden Pflanzen (mehrere Rhizomorphaarten) wird wahrscheinlich eine Kohlenstoff und Wasserstoff haltende, elastisch-flüssige Substanz bereitet, welche, indem sie sich in die atmosphärische Luft verbreitet, mit dem Oxygen derselben verbindet und dadurch leuchtet. Bei einigen lebenden Thieren wird eine eigenthümliche, meistens flüssige schleimige Substanz entweder in eigene durchsichtige und permeable Behälter oder auf ihrer äusseren Oberfläche abgesondert, und sie scheinen durch das Athmen zu leuchten, oder jene wird mit den Excrementen ausgeleert. Sie enthält, so wie der leuchtende Schweiss und Urin kranker Menschen, meistens Phosphor, ist aber nicht selten auch nur Kohlenstoff und Hydrogen hältig. Die Ruhe oder Bewegung der Thiere, der verminderte oder vermehrte Zutritt des Oxygens, das zu- und abnehmende Leben haben einen sichtbaren Einfluss auf die Lichtstärke, und mit dem Tode dieser Thiere oder Entfernung des Oxygen's erlischt auch das Licht. Hierher gehört das Leuchten des Meeres; vielleicht auch das Leuchten der Augen mancher Thiere und Menschen. — Das Phosphoresciren von in Fäulniss übergehenden thierischen und vegetabilischen Materien gehört wohl grösstentheils hierher, indem nicht sowohl die Zersetzung als die neuen Verbindungen die Ursache des Leuchtens sind, und erfordert einen gewissen Grad der Fäulniss und besondere Temperaturs-, Feuchtigkeits- und Luftverhältnisse. Die Irrwische, Feuermänner u. dgl. dienen als Belege. Nach Berzelius ist *das Erglimmen* mehrerer Körper in lockerem Zustande eine Wirkung der chemischen Thätigkeit. Die Körper, welche diese Lichterscheinung zeigen, waren nemlich bis jetzt noch alle zusammengesetzt gefunden worden, und äussern nach dem Erglimmen einen andern Verwandtschaftsgrad, als vor demselben; er glaubt also, dass ihre Bestandtheile in eine innigere che-

Digitized by Google

mische Verbindung tretend, dasselbe bewirken z. B. Eisenoxydhydrat. Der Grund dieser Lichterscheinungen während chemischer Verbindungen wird entweder in der Ausscheidung des, in einem oder beiden ponderablen Stoffen in grösserer Menge gebunden gewesenen, Lichtstoffes und in seinen dann sogleich eintretenden Schwingungen, oder in dem Zusammentreffen und der Vereinigung beider, in starker Spannung sich begegnenden, Elektricitäten, wodurch das Licht neu erzeugt wird, gesucht.

14. Durch chemische Verbindungen wird häufig *Wärme frei gemacht und in Thätigkeit gesetzt* oder erzeugt, z. B. durch die Verbindung von Alkalien mit Wasser, von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser, von concentrirter Schwefelsäure mit Bittererde u. dgl. Die Intensität der sich entwickelnden Wärme steht zunächst in geradem Verhältnisse zur chemischen Thätigkeit und, durch diese, zur Verwandtschaft der sich verbindenden Stoffe. Die während des Lebens organischer Wesen entwickelte Wärme scheint ebenfalls durch die vielen chemischen Thätigkeiten, welche in den Pflanzen und insbesondere in den höheren Organismen, den Thieren, während desselben, Statt haben, begründet und gleichmässig erhalten zu werden. Die Meinungen über die Ursache der Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen lassen sich auf zwei zurückführen. Nach der einen findet sich *der Wärmestoff* in auf verschiedene Weise *gebundenem Zustande in* den ponderablen Stoffen schon vor und *wird* durch die Verbindung dieser *seiner Bande ledig;* nach der andern ist er *das Product der beiden Elektricitäten.* Man unterscheidet in den wägbaren Stoffen die Wärme in *eine specifische, relative,* eine den flüssigen Zustand derselben bedingende, welche *Flüssigkeitswärme* heisst und noch eine, eine innig *chemisch gebundene Wärme,* die aber nur von Einigen und nur zur Erklärung dieser chemischen Wärmeerscheinung angenommen wird. Verbinden sich zwei Körper mit einander und hätte ihr Product zu seinem Bestehen keine Wärme nöthig, so wäre die Wärmeerzeugung bei der chemischen Verbindung leicht zu erklären; *da aber das*

Digitized by Google

Product mit seiner Umgebung in das rücksichtlich der Wärme unerlässliche Gleichgewicht gesetzt werden muss, und dazu eine gewisse mit seiner Masse (specifische) und seinem Umfange (relative) im Verhältnisse stehende Menge Wärme braucht oder kurz, da es *eine bestimmte Wärmecapacität hat;* da ferner die Anziehung seiner Massentheile mit einer anderen Menge Wärme im Gleichgewichte gehalten werden muss, damit die, ihr vielleicht zukommende, flüssige Aggregatform erreicht werde; so vergleicht man, entweder die durch Versuche gefundene Wärmecapacität des Products mit der Summe der Wärmecapacitäten der beiden Bestandtheile, oder man schliesst aus dem Vergleiche der Aggregatformen auf die Flüssigkeitswärmen, schätzt diese beiläufig nach jenen, und findet auf diese Weise jene Wärme, welche frei werden konnte. Weil aber auch die Versuche über die Wärmecapacitäten der Körper uns noch nicht die in jedem Falle nöthigen Zahlen liefern, so wird überhaupt nur eine annähernde Schätzung möglich, und weil, in manchen Fällen, nach dem auf diese Weise berechnenden Urtheile nicht nur keine Wärme, sondern sogar Kälte entstehen sollte, Wärme aber in reichlicher Menge dessenungeachtet entwickelt wird; so kann die Wärme, entweder an die Stoffe noch auf eine andere unbekannte Weise gebunden seyn, oder sie wird vielleicht, während dem Spiele der chemischen Anziehung der Massentheile, ganz frei, und verbindet sich erst mit dem Producte im Momente seiner vollendeten Bildung wieder, oder sie wird wirklich auf irgend eine Weise neu erzeugt.

Die Wärmecapacitäten und die durch chemische Verbindungen frei werdende Wärme werden durch das Calorimeter bestimmt.

15. Bei der Verbindung durch höhere Verwandtschaftsgrade findet *Licht und Wärmeentwicklung zugleich* Statt. Man nennt solche Verbindungen *Verbrennungen*, und den Hergang das *Verbrennen.* Auch unterscheidet man das *rasche Verbrennen* mit und ohne Flamme — das Flammenfeuer und das Glühen — und das *langsame, licht- oder wär-*

Digitized by Google

melose, Verbrennen. Der Anfang des raschen Verbrennens heisst *Entzündung;* das Ende desselben *Verlöschen.*

So entzündet sich Chlor, Jod, Schwefel, Phosphor, vorzüglich aber Oxygen in Berührung mit Hydrogen, Kohlenstoff, den Metallen, oder mit einem Gemenge oder Gemische aus mehreren der genannten oder andern Stoffen unter günstigen Umständen; daher dann die Pyrophore, künstlichen Vulkane, die Entzündung der Steinkohlen, feuchter und stark zusammengedrückter Pflanzenstoffe, des Düngers u. s. f., und die merkwürdigste aller Verbrennungen, die Selbstverbrennung mancher Menschen.

16. Die *Bedingungen,* unter welchen Verbrennungen Statt finden, sind die zu den chemischen Verbindungen überhaupt erforderlichen, nur wird zur Entzündung gewöhnlich eine auf irgend eine Weise erzeugte hohe Temperatur oder der elektrische Funke nothwendig. *Der Grad der Hitze* bei der Verbrennung steht gewöhnlich mit der Verwandtschaft, mit der Vielfältigkeit der Berührungspuncte, mit der Grösse der Masse und der gebundenen Menge Wärme der brennenden Stoffe in geradem, mit der Zeit und der Leitungsfähigkeit des umgebenden Mediums in umgekehrtem Verhältnisse. Daher die Anwendung besonderer Öfen, der Lampen und Löthröhre und der verschiedenen Gebläse zu chemischen Operationen auf trocknem Wege. In der Regel ist mit der Hitze ein *proportionaler Lichtgrad* verbunden, d. h. das Leuchten brennender Körper nimmt mit der Hitze zu und ab — das schwache und starke *Rothglühen* und das schwache und starke *Weissglühen;* — nur bei der Verbrennung des Hydrogen mit Oxygen findet eine Ausnahme Statt. Sie ist am Tage kaum sichtbar, und gibt doch die stärkste Hitze, vermuthlich eine Folge der geringen Dichtigkeit des Hydrogen. Den ungemein heissen mannigfaltig leuchtenden mehr oder weniger spitzen Kegel, welchen brennende Luftarten bilden, nennt man *die Flamme.* In ihr werden alle Körper glühend, wenn sie in verhältnissmässiger Masse eine gewisse Zeit lang hineingehalten und nicht etwa vor dem Glühen schon verändert werden. Die in der Flamme glühenden festen Körper verstärken ihr

Digitized by Google

Licht, verändern nicht selten auch die Farbe desselben, und vermindern wahrscheinlich immer die Temperatur der Flamme. Die Flamme kann durch ein enges Drahtgewebe nicht durchgehen, wiewol es dasselbe glühend macht und bei theilweiser oder gänzlicher Aufhebung der oben genannten Bedingungen tritt das Verlöschen ein.

Die Weise, wie bei den chemischen Verbindungen Licht und Wärmeentwicklung zu erklären ist, ist aus dem, was über diese Erscheinungen einzeln angeführt wurde, ersichtlich.

17. Bei den chemischen Verbindungen wird nicht selten *Kälte* erzeugt. Bei denjenigen Verbindungen, wo einer oder beide Körper in starrem Zustande gemengt werden, wo die, durch die eintretende chemische Thätigkeit sich entwickelnde, Wärme allein zur nöthigen Verflüssigung der übrigen Masse nicht hinreicht, wird derselben aus dem umgebenden Medium Wärme zugeführt, und dabei in der Mischung eine um so grössere Kälte erzeugt, je weniger die geringe Temperatur des Mediums und die Kürze der Zeit eine Zuleitung der Wärme gestattet. Solche Verbindungen heissen daher auch *Frostmischungen*.

Man kann diese in drei Classen eintheilen: *a)* Die meisten, ihres Krystallwassers nicht beraubten, Salze geben bei der Auflösung in Wasser Kälte, wobei unter gleichen Bedingungen die Grösse der Wirkung hauptsächlich von richtigem, quantitativem Verhältnisse des aufzulösenden Salzes zum Wasser, und von der durch feines Pulvern veranlassten schnelleren Auflösung abhängt. Nimmt man Salmiak, Glaubersalz oder Salpeter, von jedem 0,6 auf 1 Thl. Wasser, so kann man in einer hinlänglichen Menge dieser Mischung das Wasser zum Gefrieren bringen, und das gebrauchte Salz nach dem Abdampfen und Krystallisiren stets wieder ohne merklichen Verlust gebrauchen. Wirksamer ist 1 Thl. Wasser mit $^5/_{16}$ Salmiak, $^5/_{16}$ Salpeter und $^8/_{16}$ Glaubersalz, jedes für sich fein gepulvert, wodurch die T. von + 10° C. auf — 15° C. herabgebracht werden kann. *b)* Die Auflösungen der Salze in verdünnten Säuren leisten jedoch mehr z. B. 1 Thl. verdünnte Schwefelsäure (50 Thl. conc. Schwefelsäure mit 55 Thl. Wasser) mit 1,25 Thl. Glaubersalz geht von + 10° C. auf — 16° C. *c)* Werden zwei, ihre Schmelzung gegenseitig befördernde, Körper vereinigt, so ist die Wirkung noch stärker, und daher gibt Schnee mit Salzen eine Kälte, welche bloss durch den Gefrierpunct der entstandenen Masse be-

Digitized by Google

gränzt wird, wesswegen verdünnte Säuren mit noch tieferem Gefrierpuncte stärker wirken, ausser der Vereinigung des Schnee's mit salzsaurem Kalk, welche die grösste Kälte gibt. Um die höchsten Kältegrade hervorzubringen, erkältet man die dazu zu verwendenden Körper in einer andern Kältemischung und mischt eine grössere fein pulverige und lockere Masse derselben in einem die Wärme schlecht leitenden Gefässe oder derlei eigens dazu bereiteten Apparate schnell zusammen. Es gibt auf diese Weise bei 0° der äusseren Atmosphäre 1 Thl. Schnee mit 1 Thl. Kochsalz — 17° C, mit 0,6 Thl. verdünnter Schwefelsäure (4 Thl. conc. Schwefelsäure 1 Thl. Wasser) — 32° C. und bei — 7° der Atmosphäre sogar — 51° C.; wird aber unter diesen Umständen salzsaurer Kalk 1,5 Thl. mit 1 Thl. Schnee gemischt, so lässt sich die Kälte bis — 60° C. treiben.

18. Die chemischen Verbindungen finden zwar nur zwischen Körpern in unmittelbarer Berührung Statt und das Auge ist nicht im Stande, eine Bewegung der Massentheile zu unterscheiden, manchesmal werden aber *Ausdehnungen oder Zusammenziehungen* der gemischten Massen *im Ganzen gesehen*, oder diese Bewegungen machen sich durch ein *Geräusch*, *Ton* oder *Knall* kund, z. B. das Knallgas. Endlich wird das während chemischer Verbindungen auf die Masse fallende Licht nicht durchgelassen, auf eine verschiedene Art zurückgeworfen und verändert, und dadurch werden unter andern *verschiedene Farben* hervorgebracht, welche entstehen, eine kurze Zeit dauern und wieder verschwinden.

Z. B. Der sichtbare Nebel bei Verbindungen von Gasarten, Schwefel und Quecksilber.

19. Die *Zeit*, in welcher chemische Verbindungen erfolgen, steht in umgekehrtem Verhältnisse zur chemischen Verwandtschaft der sich vereinigenden Stoffe und zur Flüssigkeit des Productes. Daher alle Mittel, welche die Verwandtschaft steigern, oder die Flüssigkeit des Productes befördern, oder erstere auch nur freier thätig machen, die Dauer der chemischen Thätigkeit abkürzen. Zur Menge der zu verbindenden Stoffe steht aber die Zeit in geradem Verhältnisse.

Digitized by Google

20. Die Körper verändern durch die chemische Verbindung ihren Aggregatzustand, die Dichtigkeit, das Verhalten zur Elektricität, zum Licht, zur Wärme, zum Magnetismus und zum thierischen und menschlichen Organism, wie den Geruch, Geschmack u. dgl., und die Verwandtschaft. Diese Veränderung der Eigenschaften ist um so grösser, je verschiedenartiger die Körper vor der Verbindung waren, und je stärker ihre Verwandtschaft war.

21. Feste und tropfbar-flüssige Erzeugnisse werden aus festen tropfbar- und elastisch-flüssigen Bestandtheilen erhalten; zu einem elastisch-flüssigen Producte muss aber wenigstens einer der Bestandtheile luftartig gewesen seyn, so dass in Allem hinsichtlich dieser *Veränderung der Aggregatform* durch chemische Verbindungen zwölf verschiedene Fälle beobachtet werden. Auch der *Grad der Cohäsion bei festen oder flüssigen Körpern*, z. B. die Härte, wird verändert.

22. Nach beendigter chemischer Wirkung folgen nicht selten die eben gebildeten Massentheile der nun frei thätigen Cohäsionskraft, und es entstehen unter günstigen Umständen starre Körper in regelmässigen geometrischen Gestalten — *Krystalle.* Sie werden nach den regelmässigen geometrischen Figuren, mit welchen sie Ähnlichkeit haben, benannt, und so wie diese nach ihren Flächen, Kanten, Ecken u. dgl. beschrieben. Dann wird gewöhnlich angegeben, wie sich die einzelnen Krystalle eines Körpers am gewöhnlichsten anhäufen oder gruppiren. So sagt man z. B. die Würfel des Kochsalzes häufen sich treppenförmig, die Prismen des Salmiaks federartig an u. dgl. Der Hergang dieser Aggregation heisst *Krystallisation.* Die meisten Stoffe sind fähig, bei Erfüllung der erforderlichen *Bedingungen* zu krystallisiren und sie lassen sich öfter umkrystallisiren, andere sind aber unkrystallysirbar. Geschmolzener Schwefel und Metalle krystallisiren wegen ihrer Dickflüssigkeit nur dann in reinen Formen, wenn man nach Bildung einiger Krystalle die übrige Flüssigkeit abgiesst, sie zeigen aber oft krystallinische Textur — Harze. Die krystallisirbaren Stoffe müssen zuerst in den tropfbar- oder elastisch-flüssigen Zustand ver-

Digitized by Google

setzt werden; dann beginnt mit der Entfernung der Ursachen, welche den Stoffen die Flüssigkeit ertheilt haben, die Krystallisation. Diess geschieht durch Entziehung der Wärme oder desjenigen wägbaren Stoffes, mit welchem der zu krystallisirende Körper eine flüssige Verbindung eingegangen hatte; also durch Gefrieren, Abrauchen, freiwilliges Verdünsten an der Atmosphäre oder in der Guerike'schen Leere oder durch fremde Verwandtschaftskräfte. Die Zeit, in welcher diese Entfernung Statt findet, steht in geradem Verhältnisse zur Grösse der sich bildenden Krystalle. Es können daher durch die längere Dauer der Krystallisation grössere Krystalle erzielt werden. Die Ruhe oder Bewegung der zu krystallisirenden Flüssigkeit hat einen bedeutenden Einfluss auf die Dauer derselben. Die Krystalle zeigen, so weit das Auge reicht, bei dem ersten Entstehen dieselbe äussere Gestalt wie später; sie erzeugen sich zuerst an denjenigen Stellen, die mit der Luft oder einem festen Körper, insbesondere aber mit einem Krystalle desselben Körpers, in Berührung sich bereits befinden oder in dieselbe kommen; eine aus der an diesen Stellen zuerst erfolgenden Erkältung, Verdunstung und Anziehung, insbesondere der gleichartigen Theile, zu erklärende Erscheinung. Dass diese Anziehung der gleichartigen Theile bei der Krystallbildung vorzüglich thätig sei, beweiset unter andern Beaume's Versuch, wornach aus einer gesättigten Auflösung von Salpeter und Glaubersalz, wenn ein Salpeterkrystall hineingegeben wird, bloss Salpeter, wird aber ein Glaubersalzkrystall hineingegeben, bloss Glaubersalz krystallisirt.

23. Die Krystallisation, besonders die rasche, ist von elektrischen, häufig von Wärme- selten von Lichterscheinungen begleitet. Krystallisirt ein Körper aus einer tropfbaren Flüssigkeit, wie Wasser, heraus, so sieht man das Aufsteigen der, durch das Absetzen der krystallinischen Massentheile, spec. leichter gewordenen Flüssigkeit; ist er bereits soweit heraus krystallisirt, als es die obwaltenden Umstände erlauben, so führt die übrig bleibende, meist noch etwas krystallisirbaren Stoff haltende

Digitized by Google

Flüssigkeit den Namen *Mutterlauge*. Von dieser werden öfters kleine, bei derselben Materie sehr veränderliche Mengen, als — vom *Krystalleise*, welches chemisch gebundenes Wasser ist, wohl zu unterscheidendes — *Zerknisterungswasser* in die Blättchen des krystallisirenden Körpers eingeschlossen, welche beim Erhitzen der Krystalle durch Bildung von Wasserdampf das *Zerknistern* oder *Decrepitiren* der Krystalle veranlassen. Die Mutterlauge wird von den Krystallen durch *Decantiren* und Waschen getrennt.

24. Die *Krystallgestalten* selbst sind *sehr mannigfaltig*, die *Krystallographie* lehrt aber, wie dieselben nach dem Verhältnisse ihrer Theile auf *wenige Krystallsysteme zurückzuführen sind*. Viele sehr verschieden zusammengesetzte Stoffe nehmen einerlei oder oft nur durch eine geringe Abweichung in den einzelnen Winkeln verschiedene Krystallform an, und ein und derselbe Stoff krystallisirt oft in den verschiedensten Formen, welche aber in der Regel dem nemlichen und nur ausnahmsweise zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören. Hieraus folgt, dass die Mischung oder die chemische Verbindung nicht immer die Krystallgestalt bestimmt. Da man aber überdiess gefunden hat, dass dieselben Krystallformen entstehen, wenn man ein bestimmtes Gewicht des einen Stoffes durch ein gleiches Gewicht eines gewissen andern Stoffes in einer bekannten chemischen Verbindung vertreten lässt, und da ferner auch ein einfacher Körper *dimorph* ist (Schwefel), Krystallformen annimmt, welche zwei verschiedenen Systemen angehören, so hat man geschlossen, *dass nicht sowol* die durch chemische Thätigkeit bestimmte *innere Natur, sondern die Anzahl und Verbindungsweise der Massentheile die Krystallform bedinge*. Das heisst, dass diejenigen Körper, welche eine gleiche Anzahl Massentheile auf eine gleiche Art vereinigt haben, die chemische Zusammensetzung dieser Atome sei, welche sie wolle, eine gleiche Krystallform haben. Man nennt sie zum Unterschiede von andern, die diese Eigenschaft entweder nicht besitzen, oder von denen sie noch nicht

Digitized by Google

bekannt ist, *isomorphe Körper*, z. B. phosphorsaure und arseniksaure Salze. Diejenigen Körper aber, die einen andern in irgend einer Mischung so vertreten, dass die Krystallform derselben entweder gar nicht oder nur unmerklich abgeändert wird, nennt man *vicarirende*. Z. B. Das Calcium, Magnium, Mangan, Kobalt, Zink, Eisen, Nickel und Kupfer und ihre Verbindungen mit Oxygen zu Kalk, Bittererde, Manganoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Nickel, und Kupferoxyd, können sich auf diese Weise vertreten. Andere Stoffe bilden zusammen wieder eine andere Reihe u. s. f. (Mitscherlich). Indessen darf man diese Schlussfolgerungen noch nicht weiter ausdehnen, als die Erfahrung es zulässt, um so weniger, da man von der andern Seite weiss, dass die grosse Verschiedenheit der Krystallformen bei ein und demselben Körper gerade durch veränderte chemische Verbindung entsteht. So krystallisirt das Kochsalz statt in Würfeln bei Gegenwart von Harnstoff in Octaedern, bei Boraxsäure in Cubooctaedern u. dgl. (Beudant). Wiewol sich auch diese Veränderung durch die Verschiebung der Atome erklären liesse.

25. Durch mechanische Theilung der Krystalle nach dem verschiedenen Durchgange der Blätter, oder unter günstigen Umständen durch chemische Einwirkung auf unregelmässige Krystallstücke, lassen sich die primitiven Gestalten entwickeln, als deren Grundlagen Hauy die *dreiseitige Pyramide*, das *dreiseitige Prisma* und das *Parallelepiped* darstellte, und sie *molécules intégrantes* nannte. Sie sind wohl zu unterscheiden von den Atomen; obgleich diesen ebenfalls von Einigen die drei Formen zugedacht werden, während Andere sie für kugelförmig halten. Aus Allem geht endlich als Schlussfolgerung hervor, dass man über die Art und Weise, wie die Krystalle gebildet werden, und über den Einfluss, den die chemische Verbindung darauf hat, noch viele Aufklärungen von künftigen Forschungen zu erwarten habe.

26. *Die Dichtigkeit* des Productes hält nur selten das Mittel zwischen den Dichtigkeiten der Bestandtheile, so

Digitized by Google

dass der Umfang der zwei Stoffe bei der Vereinigung nicht geändert wird, in den meisten Fällen wird die Dichtigkeit vergrössert, der Umfang vermindert, und zwar bei Verbindungen elastischer Flüssigkeiten, wenn die neue Verbindung wieder elastisch flüssig ist, in einem vom Umfange der Bestandtheile abhängenden Verhältnisse, so dass derselbe um $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ — $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ vermindert wird. Z. B.

1,0 Umfang	mit Umfang	zu Umfang
Chlorgas	1,0 Hydrogengas	2,0 salzsaurem Gas
Hydrogengas	0,5 Oxygengas	1,0 Wasserdampf
Stickgas	3,0 Hydrogen	2,0 Ammoniakgas
Kohlenstoff	2,0 ——	1,0 Kohlenwasserstoffgas
——	1,0 ——	0,5 ölbildendes Gas.

Bei Verbindungen tropfbarflüssiger und fester Körper scheint die Umfangsverminderung in keinem bestimmten Verhältnisse zum Umfange der Bestandtheile zu stehen. Endlich wird in seltenen Fällen die Dichtigkeit vermindert, der Umfang vergrössert; z. B. Verbindung des Schwefels mit mehreren Metallen.

27. Die Körper ändern durch die chemische Verbindung ihre *Verhältnisse gegen das Licht*, d. h. diejenigen Eigenschaften, welche von dem Lichte abhängen. Sie sind die Erscheinungen, welche bei dem darauffallenden oder hindurchgehenden oder bei eingesogenem und gebundenem Lichte wahrgenommen werden; *als Glanz, Farbe, Durchsichtigkeit* und *das Leuchten durch Bestrahlung*, durch *Erwärmen, Reiben, Stoss, Druck* und *chemische Einwirkung*. Von den einfachen Stoffen sind das krystallisirte Jod, krystallisirter Kohlenstoff oder der Diamant, die Metalle stark und eigenthümlich glänzend, sie verlieren diese Eigenschaft bei mehreren Verbindungen, insbesondere z. B. mit Oxygen, oder sie verändern den Grad des Glanzes, z. B. bei mehreren Metalllegirungen; schwach glänzende oder matte Körper werden durch die chemische Verbindung stark glänzend, z. B. bei der Glasbereitung. Die einfachen Stoffe, besonders die Metalle, geben nur zum Theil die Grundfarben; die Vielfältigkeit der Farben, die wir kennen, be-

Digitized by Google

weist hinlänglich, was die chemische Verbindung in dieser Eigenschaft der Körper zu bewirken vermag. Zwei durchsichtige Stoffe liefern immer ein durchsichtiges Product, zwei undurchsichtige immer ein undurchsichtiges. Bei der Verbindung durchsichtiger Körper mit undurchsichtigen entstehen bald durchsichtige, bald undurchsichtige Körper. Die Trübheit schliesst die vollendete chemische Verbindung aus. Die lichtbrechende Kraft, welche manchen einfachen Stoffen in hohem Grade eigen ist, geht besonders bei den Verbindungen mit Oxygen verloren. Die *Phosphore durch Bestrahlung*, die *Lichtsauger*, *Lichtmagnete*, sind durchsichtige oder undurchsichtige, farblose oder schwachgefärbte, nie schwarze Körper, welche, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt werden, Licht einsaugen, binden, und in dunklem Raume vermöge des Strebens des Lichtstoffes nach gleichmässiger Verbreitung wieder fahren lassen, oder durch Erwärmen wieder ausstrahlen. Sind sie einfache Körper, wie der Diamant, so verlieren sie diese Eigenschaft in der chemischen Verbindung, andere einfache Stoffe, denen sie fehlt, erlangen sie durch die Zusammensetzung mit andern, *Bononischer*, *Cantonischer*, *Hombergs Phosphor*. Andere Körper erlangen die Eigenschaft durch Reiben, durch Stoss oder Druck, Licht frei werden zu lassen, welche zugleich auch den Lichtmagneten zukommt.

28. Einige Körper bringen durch Reiben, durch Druck, durch Mittheilung oder durch Erwärmen elektrische Erscheinungen hervor; einige sind ursprünglich elektrisch, andere Leiter für die Elektricität. Diese Eigenschaften werden durch die chemische Verbindung verändert, oder durch sie hervorgebracht, oder gar aufgehoben. Die einfachen Stoffe sind entweder Isolatoren oder Leiter der Elektricität. Erstere werden durch Verbindungen unter sich leitend, z. B. Oxygen und Hydrogen zu Wasser — die Säuren. Letztere werden durch die Verbindung mit ersteren schlechtere Leiter, und sie verlieren die Eigenschaft, in Berührung mit andern eine beträchtliche Menge Elektricität zu erregen, oder die elektromotorische Ei-

Digitized by Google

genschaft derselben wird vermindert. Es ist oben gezeigt worden, dass bei den chemischen Verbindungen die beiden Elektricitäten in Spannung gerathen und sich auszugleichen streben, daher wird das Product im Momente seiner Bildung, oder später bei der Berührung, oder der chemischen Verbindung mit andern Körpern, entweder positive oder negative Elektricität in überwiegendem Verhältnisse zeigen, oder es lässt keine dieser Polaritäten in vorwaltendem Grade unter den genannten Umständen sich bemerken, und das Product wird in höherem Grade indifferent seyn. So zeigen sich die Verbindungen der Isolatoren mit Oxygen unter den genannten Umständen am häufigsten negativ, die Verbindungen der Leiter mit demselben am gewöhnlichsten positiv; das Wasser scheint eine mehr indifferente Verbindung zu seyn. Bei den ferneren Zusammensetzungen wird die elektrische Spannung während der Mischung immer geringer, die Elektricität der Producte zeigt sich immer mehr indifferent, ist durch die genannten Umstände nicht leicht zu erregen.

29. Es ist schon erwähnt worden, dass *die Wärmecapacitäten der chemischen Erzeugnisse* von den Wärmecapacitäten der Bestandtheile *verschieden* seyn können, dass die Körper nach ihrer Verbindung *bald mehr, bald weniger, bald gar keine Flüssigkeitswärme* benöthigen, dass also *die Körper ihre eigene Wärme,* und damit wahrscheinlich auch die Fähigkeit, Wärme bei verschiedenen Einwirkungen, als: durch Reibung, Stoss, chemische Einwirkung Elektricität, Licht, zu entwickeln, *verändern.* Die Körper verändern aber auch durch die chemische Verbindung *ihr Verhalten gegen fremde Wärme,* indem sie das Vermögen, die fremde Wärme zu leiten, in verschiedenem Grade durch dieselbe gewinnen oder verlieren, und die Eigenschaft bei einem bestimmten Grade der fremden Wärme ihren Aggregatzustand zu verändern, auf verschiedene Weise abändern. So ist die atmosphärische Luft, grösstentheils ein Gemenge aus Azot und Oxygen, in ruhigem Zustande der schlechteste Wärmeleiter, ihre chemische Verbindung, die Salpetersäure, leitet die Wärme;

Digitized by Google

die Metalle sind die besten Wärmeleiter, ihre Verbindungen mit Oxygen oder die Erden leiten sie um Vieles schlechter. Diejenigen Körper, welche durch die Verbindung ihren flüssigen Zustand verlieren, haben damit auch das *fortführende Vermögen der Wärme* eingebüsst, und diejenigen Flüssigkeiten, welche bloss ihre Dichtigkeit geändert haben, haben auch dieses Vermögen dadurch verändert. Die starren Körper, welche wieder ein starres Product liefern, lassen einen andern *Schmelzpunct* bemerken, als dieses hat. Schmelzbare werden unschmelzbar (im Ofenfeuer), leichtflüssige werden strengflüssig und umgekehrt. Die tropfbaren Flüssigkeiten und starren Körper benöthigen in der Verbindung einen andern Temperatursgrad, um die Dampfform anzunehmen, oder der *Siede-* und der *Verflüchtigungspunct* ist im Producte ein anderer, als in den Bestandtheilen. Die Dämpfe werden durch die chemische Verbindung öfter Gasarten und umgekehrt, d. h. erstere gewinnen durch sie nicht selten die Eigenschaft, bei den gewöhnlichen Thermometer- und Barometerveränderungen luftartig bleiben zu können, während die letzteren diese Eigenschaft nicht selten verlieren, und dann sich *destilliren* oder *sublimiren*, d. h. durch Abkühlen in tropfbar-flüssige oder starre Körper verwandeln lassen.

30. Das Verhalten der Körper zum *Magnetismus* erleidet auch durch die chemische Verbindung eine Veränderung. Diejenigen, die selbst Magnete oder *Attractoren* sind, und diejenigen, welche die Magnetnadel beunruhigen, wenn sie in ihren Wirkungskreis gebracht werden, *Retractoren* genannt, sind grösstentheils einfache, oder nur aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzte Körper, und verlieren bei weiterer Zusammensetzung diese Eigenschaften gänzlich. Magneteisenstein, Eisen, Nickel, Kobalt. Einige Körper heben bei der Verbindung mit diesen, wenn auch nur in geringer Menge beigemischt, die magnetischen Eigenschaften sogleich auf; der Arsenik.

31. Die einfachen Körper sind gewöhnlich geschmack-, meistens auch geruchlos, erst durch ihre wechselseitigen Verbindungen erhalten sie die Fähigkeit auf diese beiden

Digitized by Google

Sinne nicht allein wahrnehmbare, sondern oft auch sehr heftige Eindrücke zu machen. Die weiteren Zusammensetzungen bringen dann sehr merkwürdige Veränderungen wieder dadurch hervor, dass diese heftigen Wirkungen nicht selten abermals verschwinden und mild schmeckende oder ganz geschmack- und geruchlose Körper erhalten werden. Mit den *Veränderungen des Geschmacks* und *Geruchs* der Körper geht in der Regel *ihr indifferentes, diätetisches, arzneiliches* oder *giftiges Verhalten* gegen den höheren thierischen und menschlichen Organismus parallel, daher auch diese Verhältnisse der Körper durch die chemischen Verbindungen *die auffallendsten Veränderungen und Umwandlungen erleiden.* So verbindet sich das Chlor mit dem Hydrogen zur Salzsäure, und das Oxygen mit dem Natrium zu Natron. Die saure ätzende Salzsäure verbindet sich mit dem ätzenden laugenhaft schmeckenden Natron, die Verbindung schmeckt salzig, ist milde, wird häufig als Würze den Speisen zugesetzt, und ist das Küchensalz. Der Punct, bei welchem eine solche Aufhebung der entgegengesetzten Eigenschaften am vollständigsten Statt findet, heisst *Neutralisationspunct.* Der Vorgang wird die *Neutralisation*, und die Verbindung eine *neutrale* genannt. Dieser Ausdruck wird fast ausschliesslich bei Verbindungen von Säuren mit salzfähigen Basen gebraucht. Fügt man zu einem neutralen Salze, z. B. zu dem neutralen schwefelsauren Kali, noch etwas Schwefelsäure hinzu, so wird der Neutralisationspunct überschritten, es ist eine *Übersättigung* eingetreten, der Geschmack des Salzes wird sauer, oder es findet ein *Vorwalten, Vorschlagen* oder *Überschuss* der Schwefelsäure in dem schwefelsauren Kali Statt. Es ist *saures*, schwefelsaures Kali. Der Fall kommt auch umgekehrt vor, so dass ein *alkalisches* oder *basisches Salz* entsteht.

32. Endlich lehrt die Erfahrung, dass die Körper durch ihre wechselseitige Vereinigung ihre Verwandtschaft, oder ihr Verhalten gegen andere ponderable Stoffe, ändern und zwar: *a)* so, dass der Verwandtschaftsgrad überhaupt in umgekehrtem Verhältnisse zur Zusam-

Digitized by Google

mensetzung der Körper steht, d. h. dass die einfachen Stoffe die stärkste Verwandtschaft zeigen, dass ihre Verbindungen schon einen geringeren Verwandtschaftsgrad haben, und die weiteren Zusammensetzungen wieder an Stärke der Verwandtschaft verlieren u. s. f.; ferner *b)* so, dass das Product aus einfachen Stoffen nur selten Verwandtschaft zu noch einem einfachen Stoffe zeigt, und sich gewöhnlich nur mit einer andern Verbindung aus einfachen Stoffen vereinigen lässt; die daraus entspringende, aus vier Stoffen zusammengesetzte Verbindung hat dann öfter noch Verwandtschaft zu einer Verbindung aus zwei einfachen Stoffen, aber bei weitem häufiger wieder zu einer Vereinigung aus vier einfachen Körpern. Diese Zusammensetzungen werden jedoch schon leichter durch entgegenwirkende Kräfte getrennt, ihre Verwandtschaft ist also schon um Vieles schwächer u. s. f. Da sich bei diesen in der Zusammensetzung fortschreitenden Verbindungen die Körper hinsichtlich der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften allmälig und verhältnissmässig nähern, die Verwandtschaft aber gleichzeitig abnimmt, so scheint der Grund dieser graduellen Abnahme der Verwandtschaft bei zunehmender Zusammensetzung zunächst in dem allmäligen Verschwinden der Verschiedenartigkeit ihrer Natur, und umgekehrt, der Grund der zunehmenden Verwandtschaft bei abnehmender Zusammensetzung in der allmälig wieder frei hervortretenden Heterogenität der Körper zu liegen.

II. Von der chemischen Zersetzung.

33. Die zahllosen Körper des anorganischen und noch mehr des organischen Naturreiches sind auf die verschiedenste Weise zusammengesetzt. Die der menschlichen Forschung zugängliche Körperwelt lässt sich aber mit geringer oder grösserer Schwierigkeit und auf mannigfaltige Art auf eine geringe Anzahl bis jetzt unzerlegter Stoffe zurückführen. Man erreicht diesen Zweck im Allgemeinen durch Aufhebung der chemischen Verbindungen,

Digitized by Google

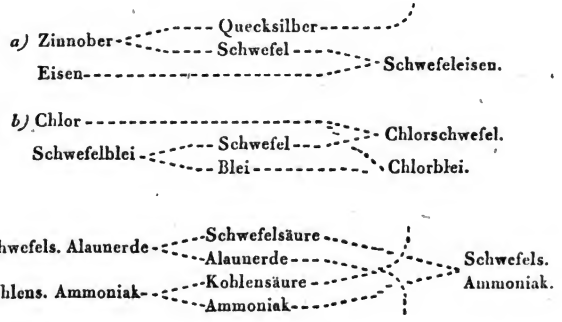
und weil diese bei weitem am häufigsten durch die chemische Verwandtschaft erzielt wird, so heisst sie die *chemische Zersetzung* oder *chemische Trennung (Decompositio, Analysis chemica)*. Die dadurch erhaltenen verschiedenartigen Stoffe heissen im Allgemeinen die *Zersetzungsproducte*.

34. Die graduelle Verschiedenheit der Verwandtschaftsstärke der Körper bewirkt nemlich, dass Stoffe, die eine Verwandtschaft zu den Bestandtheilen einer bereits bestehenden Verbindung besitzen, diese Vereinigung trennen und zu neuen Verbindungen umbilden, wenn ihre Verwandtschaft die bestehende an Stärke übertrifft; indem nach einem unveränderlichen Naturgesetze die schwächere Kraft der stärkeren stets weichen muss, wenn erstere nicht durch andere Kräfte unterstützt wird. Die chemische Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers wird also durch neue chemische Verbindungen bewirkt, und weil es hierbei scheint, als vereinigten sich die Bestandtheile des zersetzten Körpers mit den zerlegenden Stoffen nach freier Wahl, so hat ein solcher durch die Verwandtschaft bewirkter Vorgang den Namen *Wahlverwandtschaft* erhalten, und ist ein vorzügliches Mittel zur chemischen Zersetzung. Die Verwandtschaften, welche die bestehenden Verbindungen zusammenhalten, heissen die *ruhenden*, diejenigen, welche die bestehenden Verbindungen aufheben, heissen die *trennenden Verwandtschaften*. Je nachdem die chemische Zersetzung durch eine, durch zwei, oder mehrere trennende Verwandtschaften zu Stande kommt, unterscheidet man die *einfache*, die *doppelte* und die *mehrfache Wahlverwandtschaft*.

35. Die *einfache Wahlverwandtschaft (Affinitas electiva simplex)* schliesst folgende Fälle ein: *a)* die ruhende Verwandtschaft der Verbindung *AB* wird durch die nähere trennende zwischen *A* und *C* vorhandene Verwandtschaft völlig aufgehoben und es entsteht der neue Körper *AC*, während *B* ausgeschieden wird. *b)* Die ruhende Verwandtschaft des zusammengesetzten Körpers *AB* wird durch die stärkere trennende zwischen *A* und *C* und *B* und *C* bestehende Verwandtschaft aufgehoben, es entstehen dadurch zwei

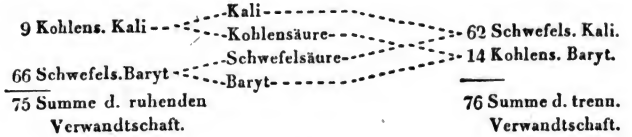
Digitized by Google

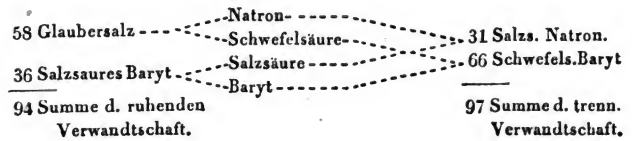
neue Körper *AC* und *BC*. *c)* Eine chemische Verbindung *AB* kommt mit einer andern *CD* zusammen, und durch die stärkere trennende zwischen *A* und *C* obwaltende Verwandtschaft wird sowol die ruhende Verwandtschaft zwischen *A* und *B*, als diejenige zwischen *C* und *D* überwältiget, und da *B* und *D* keine Verwandtschaft zu einander unter den bestehenden Umständen haben, so entstehen die Körper *AC*, *B* und *D*. Diese Fälle lassen sich durch folgende Beispiele und Schemate versinnlichen:



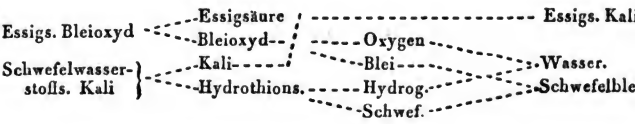
36. Die *doppelte Wahlverwandtschaft (Affinitas electiva duplex)* tritt bei Gegenwart von vier Stoffen ein, wovon je zwei und zwei sich vereinigen; wo also zwei chemische Verbindungen *AB* und *CD* ihre Bestandtheile wechselseitig austauschen. In diesem Falle müssen die trennenden Verwandtschaften zusammengenommen stärker seyn, als die Summe der ruhenden Verwandtschaften, dann werden die bestehenden Verbindungen gegenseitig zerlegt, und die neuen Körper *AC* und *BD* gebildet. Den Hergang bei dieser Wahlverwandtschaft zeigen folgende Beispiele und Schemate, wo zugleich das Verhältniss der Verwandtschaftsstärke mit annähernden Zahlen ausgedrückt ist:

Digitized by Google





37. Die Fälle, wo mehr als zwei trennende Verwandtschaften chemische Zersetzungen bewirken, werden sämmtlich unter der *mehrfachen Wahlverwandtschaft (Affinitas electiva multiplex)* vereiniget; z. B.



38. Nicht selten geschieht die Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers *AB* durch einen dritten *C* erst bei Zusatz eines vierten Körpers *D*, weil dieser Körper *D* eine starke Verwandtschaft zur Verbindung aus *B* und *C* hat, und es entstehen die Körper *BCD* und *A*. Da hier die Verwandtschaft des Körpers *D* zur Verbindung aus *BC* den Körper *C* gleichsam veranlasst, antreibt, die Verbindung von *AB* zu trennen, so hat man solche Fälle, wo die trennende Verwandtschaft eines Körpers durch ein derlei Hinzukommen einer andern Verwandtschaft so verstärkt wird, dass sie die Zersetzung bewirken kann, unter eine eigene Art der Verwandtschaft gebracht und sie die *prädisponirende Verwandtschaft (Affinitas praedisponens)* genannt.

Digitized by Google

Z. B. Wasser, Eisen und Schwefelsäure — Wasser, Zink und Schwefelsäure — Kohlensäure, Phosphor und Natron bilden bei der Glühhitze phosphorsaures Natron und Kohle, das Natron hat eine grössere Verwandtschaft zur Phosphorsäure als zur Kohlensäure und jene wird gebildet, diese zerlegt, obschon der Kohlenstoff für sich allein eine grössere Verwandtschaft zum Oxygen hat als der Phosphor. Die Annahme einer solchen prädisponirenden Verwandtschaft wird durch die richtige Vorstellung gerechtfertiget, dass bei der innigen Berührung der Materien alle in ihnen und ihren Verbindungen wirkenden Kräfte zugleich thätig seyn müssen.

39. Auf die trennende Verwandtschaft scheint ferner die künftige Beschaffenheit der Zerlegungsproducte einen nicht ganz unbedeutenden Einfluss zu haben, von grösserer Bedeutung ist die Wirkung der chemischen Masse; aber von mannigfaltiger ganz eigenthümlicher Art ist der Erfolg bei Einwirkung der Wärme des Lichts der Elektricität und der Lebenskraft auf zusammengesetzte Körper. Durch diese Umstände treten häufig den ursprünglichen Verwandtschaftsintensitäten ganz entgegengesetzte Erfolge ein, oder es entstehen die sogenannten *wechselseitigen Wahlverwandtschaften (Affinitates reciprocae).*

40. Der künftige Aggregatzustand der Verbindungen oder ausgeschiedenen Körper, welcher von der *Cohäsionskraft* und dem eben gegenwärtigen Thermometer- und Barometerstande abhängig ist, und die Verwandtschaftsverhältnisse derselben zu dem Stoffe, mit welchem die einzelnen Körper vor der Zersetzung zu einer flüssigen Verbindung vereinigt waren, können die *trennende Verwandtschaft etwas befördern und umändern.* Wenn nemlich einer jener Körper vermöge der ihm eigenen im Momente seines Entstehens thätigen Cohäsionskraft, grosses Bestreben zur Vereinigung seiner Massentheile in eine feste Form besitzt, und seine Verwandtschaft zum vorhandenen Auflösungsmittel bei der bestehenden Temperatur nur gering ist, so scheint dadurch die trennende Verwandtschaft manchesmal zu einem Grade zu steigen, dass sie eine ruhende ihr an Stärke überlegene Verwandtschaft überwindet.

Solche Fälle gehören jedoch grösstentheils zur doppelten und mehrfachen Wahlverwandtschaft, und es ist nicht zu übersehen,

Digitized by Google

dass dabei die Summe der trennenden Verwandtschaften auf die Summe der ruhenden wirken, und dass diese Summen oft zu einander in einem ganz anderen Intensitätsverhältnisse stehen, als die einzelnen Verwandtschaften. In obigem Beispiele ist die der Wahrheit sich ziemlich nähernde Affinitätsgrösse der Schwefelsäure zum Baryt = 66, die Verwandtschaftsstärke der Kohlensäure zum Baryt = 14; welch ein Missverhältniss zwischen diesen Verwandtschaftsgrössen, und dennoch wird die Schwefelsäure vom Baryte durch die Kohlensäure getrennt, weil die Summe der trennenden Verwandtschaften = 76 grösser ist, als die Summe der ruhenden = 75. Hier kann der Aggregatzustand und die Verwandtschaft zum Wasser nichts ändern, weil beide schwefelsaurer und kohlensaurer Baryt starre Körper und im Wasser unlöslich sind. In folgendem Falle scheinen aber die oben angeführten Umstände mitzuwirken: setzt man zu einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Natron, eine wässrige Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so wird das neugebildete schwefelsaure Bleioxyd grösstentheils als ein weisser starrer Körper abgeschieden, und das essigsaure Natron bleibt mit etwas unzerlegtem schwefelsaurem Natron und essigsaurem Bleioxyd aufgelöst; weil diese unvollständige Zerlegung zugleich den Beweis liefert, dass hier auch die Summe der trennenden Verwandtschaften nicht gross genug war, um die ruhenden völlig aufzuheben.

Bei sehr schwacher ruhender Verwandtschaft einer Mischung und bei günstiger Temperatur erfolgt jedoch manchesmal die Trennung einzelner Körper durch ihr Cohäsionsbestreben allein. Hierher gehört die sogenannte freiwillige oder falsche Niederschlagung *(praecipitatio spontanea)* und die Trennung durch Krystallisation. Wenn eines der Zerlegungsproducte ein sehr geringes Cohäsionsbestreben hat, seine Verwandtschaft zum Auflösungsmittel unbedeutend, und der Thermometer- und Barometerstand ihm den Übergang in die Luftform gestatten, so wird es schon durch eine geringe Verwandtschaft dem Anscheine nach ausgeschieden, und wenn eine Mischung nur bei starker Erniedrigung der Temperatur oder gesteigertem Druck bestehen kann, so erfolgt die Trennung auch ohne Mitwirkung einer trennenden Verwandtschaft, durch Erhöhung der Temperatur oder Verminderung des Drucks. So trennt die schwache Borsäure eine starke Verbindung zwischen Salpetersäure und Natron bei erhöhter Temperatur. — Das Sauerwasser u. dgl.

Digitized by Google

41. *Die Chemische Masse, das chemische Moment* ist nach Berthollet das Product aus der den Stoffen eigenthümlichen Verwandtschaftsstärke und ihrem absoluten Gewichte. Hat sie einen Einfluss auf die chemische Verwandtschaft, so kann sie ihn nur dadurch bemerklich machen, dass bei Veränderung des zweiten Factors, nemlich des absoluten Gewichtes, *der Schwere* der Stoffe, wirklich eine Veränderung der Verwandtschaftserfolge sichtbar wird; denn der erste Factor bleibt sich bei denselben Stoffen unter übrigens gleichen Umständen gleich.

Die Kleesäure hat die grösste Verwandtschaft zum Kalke, es zerlegt daher kein anderer Stoff durch nähere Verwandtschaft den kleesauren Kalk. Lässt man aber ein grosses Gewicht Kali auf kleesauren Kalk wirken, so verbindet sich dieses mit einem Antheile Kleesäure, und trennt diesen vom Kalke. Diese Trennung ist folglich durch die Vermehrung des absoluten Gewichtes des Kali bewirkt, und die Verwandtschaft des Kali zur Kleesäure durch seine Schwere sehr verstärkt worden.

Das absolute Gewicht oder die Menge der Stoffe ändert aber noch auf eine andere Weise den Erfolg der Wahlverwandtschaft, je nachdem man die Stoffe in der zur Trennung hinreichenden oder zu geringen oder zu grossen Menge anwendet, je nachdem sind die Zerlegungsproducte in ihrer Qualität verschieden. So wird *a) B* aus *AB* durch die nöthige Menge *C* völlig ausgeschieden und *AC* und *B* gebildet; *b)* nimmt man weniger *C*, als zur vollständigen Zersetzung von *AB* nöthig ist, so bleibt ein Theil unzerlegt und die Producte sind *AB*, *AC* und *B*; *c)* nimmt man umgekehrt mehr von *C*, und *B* hat Verwandtschaft zu *C*, so entstehen *AC* und *BC*.

42. Es ist schon erwähnt worden, dass die verschiedenen Temperaturen einen grossen Einfluss auf die chemische Verbindung äussern und zwar durch die Veränderung des Aggregatzustandes der Körper und durch directe Einwirkung auf die Verwandtschaft. Noch auffallender zeigt sich aber diese Wirkung bei der chemischen Zersetzung, indem die Verwandtschaftsgrösse auf die mannigfaltigste Weise durch *die Wärme* verändert wird so, dass

Digitized by Google

nicht selten die Verwandtschaftserfolge umgedreht erscheinen.

So vereinigt sich Alkohol mit Wasser, Wasser mit Schwefelsäure, Schwefelsäure mit Eisen, Kohlensäure mit Kalk bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre und diese Verbindungen werden sämmtlich durch gesteigerte Wärme wieder getrennt. Quecksilber verbindet sich bei einem bestimmten Hitzgrad mit dem Oxygen, bei seinem Siedepunct trennt es sich wieder. In der Rothglühhitze entzieht das Kalium dem Eisen, in der Weissglühhitze entzieht das Eisen dem Kalium das Oxygen. Einige Substanzen werden durch die Hitze in die entferntesten Bestandtheile zerlegt z. B. Ammoniakgas beim Leiten durch glühende Röhren. Die entfernteren Bestandtheile anderer zusammengesetzter Körper werden bei hoher Temperatur gezwungen, sich in andern Verhältnissen zu verbinden und neue Producte zu bilden, dahin gehören alle organische Substanzen, z. B. die Pflanzentheile, welche bei der trocknen Destillation Wasser, Essigsäure, brenzliches Öl, Kohlenwasserstoffgas, kohlensaures Gas, Kohlenoxydgas und hydrogenirte Kohle — die thierischen Materien, welche nebst den übrigen eigenthümlich modificirten Producten kohlensaures und blausaures Ammoniak liefern. Ob diese Wirkungen zunächst durch Änderungen der Elektricität oder durch unmittelbare Einwirkung auf die Verwandtschaftsstärke erfolgen, ist ungewiss.

43. *Das Licht* sowol das weisse, als auch das farbige zeigt sich überhaupt in einer dreifachen Wirksamkeit, *als erleuchtend, als chemisch-thätig und als erwärmend.* Alle diese drei Eigenschaften kommen zwar den einzelnen farbigen Strahlen als dem roth, orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau und violett, in welche das weisse Licht durch ein Glasprisma zerlegt wird und die auf einer untergehaltenen Fläche als ein längliches Bild erscheinen, insgesammt zu; allein in einem sehr verschiedenen Grade. Die stärkste erleuchtende Kraft besitzen die gelben Strahlen, die chemische Thätigkeit ist am grössten in den violetten, die erwärmende dagegen in den rothen Strahlen des Farbenbildes. Die chemische Wirksamkeit des weissen Strahles steht in geradem Verhältnisse zu seiner Stärke, und seine *Hauptwirkung ist chemische Trennung*, ob zunächst durch Wärme oder Elektricitätsentwicklung

Digitized by Google

oder durch unmittelbare Änderung der Verwandtschaftsstärke lässt sich noch nicht genügend entscheiden.

Die Annahme eines über den violetten Strahl hinausliegenden chemischen Bildes, so wie die eines Wärmespectrums ausserhalb des rothen Strahles ist nicht hinlänglich begründet. — Zu den vorzüglichsten Erscheinungen gehören folgende: Ein Gemenge von feuchtem Chlor- und Hydrogenkohlengas (Wasserstoffprocarbonid) wird nur am Lichte in ein Gemenge von salzsaurem und kohlensaurem Gas verwandelt. Metalloxyde mit Säuren vereinigt und in Weingeist oder Äther gelöst, treten nur bei Einwirkung des Lichtes an diese organischen Flüssigkeiten Oxygen ab, und werden dadurch in Oxydule verwandelt oder völlig reducirt. Dadurch erklärt sich die Farbenveränderung, welche die Auflösung von gelbem salzsauren Eisenoxyde in Alcohol oder Äther am Lichte erleidet u. dgl. Auch Kohle, Öl, Fett, die thierische Haut und mehrere andere organische Substanzen wirken nur im Lichte desoxydirend auf Metallsalzlösungen. Daher das purpurroth Färben der Haut durch salzsaures Gold, das Schwarzfärben mit salpetersaurem Silber u. s. f. *Das Licht bewirkt* auch *für sich allein Trennungen*, vorzüglich *Desoxydationen.* Hierher gehört die Färbung der wasserklaren Salpetersäure, die Farbenveränderungen, welche viele Metalloxyde am Lichte erleiden. Auffallend und interessant sind die Veränderungen, welche das *Hornsilber* (Silberchlorid) in weissem und farbigem Lichte zeigt. Es wird in weissem Sonnenlichte anfangs violett dann schwarz. Nach Seebeck wird Papier mit Hornsilber überzogen im violetten prismatischen Farbenstrahle röthlichblau, im blauen blau, im rothen röthlich, im gelben findet keine oder kaum merkliche Färbung Statt. Im vereinten rothen und violetten Strahle wird dasselbe carmoisinroth, die durch eine Linse vereinten Strahlen von grün bis roth, färben dasselbe, des blendenden Lichtes ungeachtet, nicht; es färbt sich auch unter blauen, violetten und blaugrünen Gläsern, unter rothen verändert es sich wenig, unter gelbgrünen und gelben gar nicht. Lebhaftes Kerzenlicht oder Licht von brennendem Ölgas bringt keine Färbung hervor und eben so wenig haben die concentrirten Strahlen des Mondes diese Wirkung. Der *Verlust des Krystallisationswassers mehrerer Salze ist* gleichfalls *Wirkung des Lichtes* und nicht bloss der Wärme, da dieselbe im blauen Lichte stärker erfolgt. Die durch mehrere vegetabilische Pigmente erzeugten *Farben verschiessen am Lichte* ziemlich schnell, wobei der damit gefärbte Zeug gebleicht und auch etwas mürbe wird. Die grüne geistige Tinctur von Hollunder- und Kirschblättern verliert an der Sonne binnen 24 Stunden ihre Farbe, im Dunkeln behält sie dieselbe sehr lange. Das blaue Chamillenöl und das

Digitized by Google

farblose Therpenthinöl wird gelb. *Lebende grüne Pflanzen* zerlegen bei Einwirkung des Lichtes die Kohlensäure und *entwickeln* aus ihr das *Oxygengas*. Auch hier ist das violette Licht das wirksamste, während die Pflanzen unter gelbem Glase blässer werden und im Finstern arten die Pflanzen ganz aus. *Aus Mangel an Licht entstehen* bei Thieren und Menschen viele organische Mischungsveränderungen und dadurch *die Cachexien*, Zimmer- und Kerkerfarbe — *seine Gegenwart wirkt* aber sehr *wohlthätig* — das Sonnenbad für Greise und Genesende. Das *Bräunen* der Farbe *des Gesichtes* ist Wirkung des Lichtes nicht der Hitze, und steht mit der Lichtstärke in geradem Verhältnisse.

44. Der *Einfluss der Elektricität* auf die Abänderung der chemischen Verwandtschaftsfolge *ist ausgezeichnet gross*; jedoch macht die Art, wie die Elektricität erregt wird, einen sehr beachtenswerthen Unterschied in ihrer chemischen Wirksamkeit. Man erregt die Elektricität oder macht sie frei, thätig, gewöhnlich *durch Reibung* mit Hülfe der Elektrisirmaschine oder *durch Berührung* mittelst der galvanischen Apparate, als der einfachen galvanischen Kette, der Buchholz'schen Kette, der Volta'schen Säule u. dergl. Durch die Elektrisirmaschine kann man leicht in einem Körper von geringem Umfange (Conductor, Leidner Flasche) eine grosse Menge von Elektricität anhäufen, so dass diese eine starke Spannung, oder ein grosses Bestreben, sich auszugleichen, besitzt, und Nichtleiter, wie Luft u. s. w., in Gestalt von Funken durchschlägt. Da die Spannung der Elektricität, die sich bei der Berührung von zwei Metallen entwickelt, so höchst gering ist, so tritt nach Childern erst bei einer Volta'schen Säule, welche aus 1250 Plattenpaaren von Zink und Kupfer besteht, der Punct ein, wo die Spannung der sich in den Polen ansammelnden Elektricitäten hinreichend gross ist', damit sie, wenn man die zwei Pole mit zwei Platindrähten in Verbindung setzt, die sich in Spitzen endigen, und diese Spitzen bis auf $\frac{1}{50}$ Zoll nähert, die dazwischen liegende Luftschichte in Gestalt eines Funkens durchbrechen. Dagegen liefert in einer gegebenen Zeit eine kleine Volta'sche Säule bei weitem mehr Elektricität, als eine grosse Elektrisirmaschine, wenn man die Elektricität, so

Digitized by Google

wie sie erzeugt wird, beständig ableitet. Vermittelst der Elektrisirmaschine lassen sich daher diejenigen Wirkungen am stärksten hervorbringen, die von der grösseren elektrischen Spannung abhängig sind, vermittelst der Volta'schen Säule, besonders vermittelst der grossplattigen und grösseren Umfang habenden, Apparate, diejenigen Wirkungen, die auf der Vereinigung grosser Mengen von Elektricität in einer gegebenen Zeit beruhen, wie z. B. die Zersetzung chemischer Verbindungen. *Die chemische Wirksamkeit der Elektricität hängt aber auch von dem Leitungsvermögen der Körper ab*, auf welche sie einwirken soll, indem sie nur in so fern chemisch thätig seyn kann, als sie die Körper in einer gewissen Zeit durchströmet. Vollkommene Isolatoren und vollkommene Leiter würden daher durch die Elektricität chemisch nicht verändert werden, eben so wenig als ihre Temperatur dadurch eine Veränderung erleiden würde.

45. *Isolatoren und schlechte Leiter* werden nur durch stark gespannte Elektricität durchströmt; daher wendet man auf sie die *Reibungselektricität* vorzugsweise an, obschon wiederholte elektrische Schläge auch auf gute Leiter chemisch einwirken und überhaupt zu vermuthen ist, dass alle durch die Berührungselektricität zersetzbaren Körper auch durch diese würden zerlegt werden können, wenn man sie in hinreichender Menge einwirken liesse.

So werden die zusammengesetzten Gase nur durch sie zersetzt und verbunden, z. B. Ammoniak-, kohlensaures Gas, Kohlen-, Schwefel-, Phosphor-, Wasserstoffgas; indessen kann aber auch das Wasser, das rothe Quecksilberoxyd, das in Wasser gelöste schwefelsaure Kupferoxyd oder schwefelsaure Kali u. dgl. durch sie zerlegt werden.

Zur richtigen Beurtheilung der chemischen Wirksamkeit der Reibungselektricität ist ferner nöthig, dass man auf die *mechanische Gewalt*, womit sie bei ihrer schnellen Bewegung gegen verschiedene Körper stosst, drückt und sich einen Weg durch die Isolatoren und schlechten Leiter bahnt, und auf *die Entzündung brennbarer Substanzen*, welche um so merkwürdiger ist, da die Elektricität an

Digitized by Google

sich weder auf Thermoscope noch auf das Gefühl erwärmend wirkt, zugleich Rücksicht nimmt.

46. *Ein je besserer Leiter* der zu zersetzende Körper, je grösser die Mächtigkeit des auf ihn einwirkenden galvanischen Apparates, und je reichlicher zugleich die Zuleitung der Elektricität durch seine Drähte ist, um so rascher und vollkommener ist die chemische Wirksamkeit der *Berührungselektricität*. Sind diese Umstände günstig, so können durch dieselbe fast alle zusammengesetzten Körper zersetzt werden, es kann sogar ein Körper durch einen andern, mit dem er die stärkste Verwandtschaft hat, hindurchgeführt werden, ohne dass eine chemische Verbindung zwischen ihnen Statt finden kann. Sie ist daher ohne Zweifel *das kräftigste*, gegenwärtig bekannte *Mittel, zu chemischen Trennungen*. Die Volta'sche Säule, besonders wenn die Platten gross und von bedeutendem Umfange sind, ist sehr mächtig, indessen bewirkt auch eine sogenannte einfache galvanische Kette, d. h. ein einziges Paar von zwei heterogenen Metallplatten, welche sich in einer oder zwei verschiedenen Flüssigkeiten in Berührung, oder durch einen Leiter vereinigt, befinden, und eine Buchholz'sche Kette, d. h. eine einfache galvanische Kette, welche aus nur einem festen Leiter und zwei Flüssigkeiten besteht, chemische Zersetzungen. Die Trennungen erfolgen so, dass der eine Bestandtheil der Verbindung an den positiven, der andere an den negativen Pol der Säule gezogen wird; bei jenem Bestandtheile wird also negative, bei diesem positive Elektricität im überwiegenden Verhältnisse unter diesen Umständen frei thätig seyn.

Unter die vorzüglichsten Zerlegungen durch die Berührungselektricität gehört jene des Wassers, welche schon durch einfache galvanische Ketten bewirkt wird. Schneller geschieht aber die Wasserzerlegung durch Volta'sche Säulen, wobei sich immer das Oxygen an dem positiven, das Hydrogen am negativen Pole in Gasgestalt ausscheidet, daher auch jener der Oxygen-, dieser der Hydrogenpol heisst. Die verhältnissmässige Menge des durch den Volta'schen Apparat in einer gewissen Zeit aus Wasser entwickelten Gases, dient als Massstab für den Grad seiner chemischen Wirk-

Digitized by Google

samkeit. — In dem Schliessungskreise der Volta'schen Säule werden Säuren, Metalloxyde und überhaupt alle Oxygenverbindungen zerlegt, selbst solche, die man sonst durch kein Mittel zu desoxydiren im Stande ist, z. B. Alkalien und Erden, dabei sammelt sich das Oxygen immer am positiven und der andere Bestandtheil am negativen Pole. Andere zusammengesetzte Körper, von denen das Oxygen kein Bestandtheil ist, werden durch die galvanische Elektricität so zerlegt, dass sich der dem Oxygen in seiner elektrischen Natur am meisten ähnliche Bestandtheil am positiven, der andere hingegen am negativen Pole ablagert. Durch Zersetzung der Salzsäure erhält man am + Pole Chlor, am — Pole Hydrogen; aus dem Ammoniak am + Pole Azot, am — Pole Hydrogen u. s. w. Zusammensetzungen der höheren Reihen werden durch Elektricität entweder in die näheren oder entfernteren Bestandtheile geschieden, doch auch immer so, dass sich der positive (das Alkali, die Erde, das Metalloxyd oder Metall) am negativen Schliessungsdrahte, der negative Bestandtheil dagegen (die Säure oder das Oxygen) am positiven Schliessungsdrahte absetzet. Hierin findet das von Berzelius angewendete Mittel zur Erforschung des negativen oder positiven Verhaltens eines Stoffes zu dem andern und die Wahl der Ausdrücke *«positiv»* und *«negativ»* zur Bezeichnung der chemischen Natur der Körper die Erklärung. Die Art und Weise, wie die Elektricität Verbindungen und diese Trennungen bewirkt, ist noch immer Gegenstand der eifrigsten Forschungen, von deren Resultaten man die Erklärung dieser wichtigen Frage erwarten muss. So viel ist jedoch gewiss, dass erst seit der Zeit, als man die Elektricität zur Zerlegung der zusammengesetzten Körper zu benützen angefangen hat, die glänzende Periode der Chemie begonnen hat. — Aus der chemischen Wirksamkeit der Berührungselektricität wird man sich mehrere in gemeinem Leben häufig vorkommende Erscheinungen erklären können, z. B. warum Bier, Wein, Milch u. dgl. aus metallenen Gefässen getrunken oft einen sehr widrigen Geschmack haben, welchen man nicht bemerkt, wenn dieselben Flüssigkeiten aus einem gläsernen, porcellanenen oder irdenen Gefässe getrunken werden; warum metallene Gegenstände durch Oxydation oder Rosten dort am ehesten zu Grunde gehen, wo sie mit einem andern Metalle zusammengelöthet sind, vorzüglich wenn Flüssigkeit mit ins Spiel kommt; warum Dächer, Geschirre u. s. w. von schlecht verzinntem Eisen- oder Kupferbleche kürzere Zeit dauern als von nicht verzinntem Eisen- oder Kupferbleche. H. Davy's Sicherungsmittel des Kupferbeschlags der Schiffe durch angelöthete Zink- oder Zinnstückchen u. s. f. Seitdem man durch Oersted und Faraday den innigen Zusammenhang der elektrischen und magnetischen Erscheinungen kennt, wird es

Digitized by Google

wahrscheinlich, *dass* auch *der Magnetismus chemische Wirksamkeit,* obwol nur *in geringem Grade besitzet.*

47. *Die Lebenskraft übertrifft* ohne Zweifel *die Elektricität* an chemischer Kraftäusserung, aber dem Chemisten steht sie nicht als Zerlegungsmittel zu Gebothe. So werden die von Pflanzen, Thieren und Menschen als Nahrung aufgenommenen zusammengesetzten Körper mittelst der Lebenskraft mannigfach zersetzt und in neue und solche Verbindungen allmälig umgewandelt, die zur Erhaltung der eigenthümlichen Mischung jedes einzelnen Organismus und Organs nothwendig sind, sich aber ausserhalb dem Kreise des organischen Lebens gar nicht bilden.

48. Bei den chemischen Zerlegungen hat man fast auf dieselben Umstände Rücksicht zu nehmen, auf welche bei der chemischen Verbindung bereits aufmerksam gemacht wurde. Das Mengenverhältniss der Zersetzungsproducte zu einander und zu dem zersetzten Körper spricht die Stöchiometrie, als in ihr Gebieth gehörig, an.

49. Dass bei chemischen Zersetzungen *elektrische Erscheinungen* Statt finden, zeigt die galvanische Kette und Volta'sche Säule selbst, ja man hat sogar die Erregung der Elektricität durch diese Apparate bloss der, in diesen waltenden, chemischen Thätigkeit zuschreiben wollen. Indessen beweist das Hervorrufen der Elektricität durch die Zamboni'sche Säule, wobei keine chemische Veränderung an den Elektromotoren wahrnehmbar ist, dass sie auch bei den anderen Apparaten ihr Freiwerden grösstentheils der Berührung der Metalle und Leitung des Zwischenkörpers zu danken haben mag, und dass die zugleich wirksame chemische Thätigkeit die Erregung der Elektricität für eine gewisse Zeit wohl ausserordentlich verstärkt, aber durch allmälige Oxydirung der Elektromotoren auch bald ganz zur Ruhe bringt. Eben so lässt die Verschiedenheit der Elektricität an beiden Polen der Kette oder Säule und die nothwendige Aufhebung des elektrischen Gleichgewichtes bei jeder chemischen Trennung auf die Entwicklung beider Elektricitäten durch chemische Zersetzung schliessen; man sollte sogar dafür hal-

Digitized by Google

ten, dass, wenn ein Körper bei seiner chemischen Verbindung mit einem anderen sich positiv zeigt, er bei seiner Trennung von demselben negative Elektricität annimmt. Doch entsprechen die mit dem Schweigger'schen Multiplicator angestellten Versuche nicht völlig dieser Ansicht.

Als Belege des Gesagten dienen folgende Fälle: Lässt man reines Wasser verdampfen, so zeigt der Rückstand keine Elektricität, enthält es aber nur eine sehr geringe Menge irgend eines Stoffes aufgelöst, so zeigt sich im Rückstande bald die eine bald die andere Elektricität. daher ist nicht die Dampfbildung, sondern die Trennung des Wassers von dem Stoffe die Ursache der Elektricitätserregung. Hält das Wasser Kali, Natron, Baryt, Strontian und andere alkalische Substanzen gelöst, so zeigt der Rückstand positive Elektricität. Verdampft dagegen das Wasser aus seinen Verbindungen mit Säuren oder Salzen (wie Kochsalz), so enthält der Rückstand negative Elektricität. Daher wieder aus dem Verdampfen des See- und anderen nicht ganz reinen Wassers ein grosser Theil der atmosphärischen Elektricität abzuleiten ist. Beim Zersetzen des kleesauren Silberoxydes durch Hitze (wobei es unter Zischen in Silber und in kohlensaures Gas zerfällt) wird viel Elektricität hervorgebracht. Beim Zersetzen der Säuren durch Metalle zeigt sich meistens positive Elektricität im Metall und negative in der Säure. Bei der Zerlegung des wässrigen salpetersauren Baryts durch Schwefelsäure zeigt sich positive Electricität in der Schwefelsäure, negative im salpetersauren Baryt, bei der Zersetzung des wässerigen Bittersalzes durch Kalihydrat ist ersteres positiv, letzteres negativ elektrisch; zersetzt man Eisenvitriol durch Galläpfelaufguss, so wird die negative Elektricität im Vitriol und beim Zusammenbringen des Eisenvitriols mit blausaurem Eisenoxydulkali die positive Elektricität im Vitriol gefunden u. dergl. Übrigens ist bei den Wahlverwandtschaften die Entwicklung der Elektricität ohne Zweifel sowol der Trennung, als Verbindung zuzuschreiben.

50. Bei den chemischen Zerlegungen wird wol öfter *Lichtentwicklung* beobachtet, indessen ist dieselbe, wie es scheint, nicht immer Wirkung der Trennung, vielmehr meistens Folge der neuen Verbindung. Diess scheint wenigstens von dem bei der Zersetzung und Fäulniss organischer Substanzen nicht selten erscheinenden Lichte sicher zu gelten. Eben so ist die *Temperaturserhöhung*, welche bei Zersetzungen durch starke trennende Ver-

Digitized by Google

wandtschaften wahrgenommen wird, mehr von der neuen Verbindung, als von der Aufhebung der früheren Zusammensetzung abzuleiten, obschon auch *Feuererscheinung bei Scheidungen ohne eine trennende Verwandtschaft* beobachtet wird.

51. Entwickeln sich bei chemischen Trennungen elastische Flüssigkeiten auf einmal aus der ganzen sich zersetzenden Masse, und ist ihre Elasticität wol gar noch durch frei thätige Wärme erhöht, so bringt ihre plötzliche Ausdehnung Erschütterung der Luft, *Zischen, Knall* und Erschütterung der übrigen benachbarten Gegenstände, *Zerschmetterung der Gefässe* u. s. w., hervor. Man nennt den Inbegriff dieser Erscheinungen die *Verpuffung (Detonatio). Schiesspulver.* Entwickeln sich die Luftarten nur allmälig aus einer tropfbaren Flüssigkeit, so ist die Zersetzung von *Aufbrausen (Effervescentia)* begleitet. Kohlensaure Salze und andere Säuren. Ist die in Zerlegung begriffene Masse ein Gemenge von elastisch-tropfbar flüssigen und festen Stoffen, so findet nicht selten dabei ein *Auftreiben, Aufschäumen, Aufblähen* u. dgl. Statt. *Tropfbare Flüssigkeiten scheiden sich nach ihrem specifischen Gewichte* von einander ab.

52. *Eine klare Flüssigkeit trübt sich* bei der chemischen Zerlegung und nimmt eine verschiedene Farbe an, es zeigt sich in derselben *ein pulveriger, flockiger, käsiger, körniger, krystallinischer, verschiedenfarbiger, fester Körper* schwimmend, der sich vermöge seiner specifischen Schwere nach und nach von der Flüssigkeit *absondert*, wodurch dieselbe wieder klar wird, nun aber nicht selten eine andere Farbe zeigt, als vor der Trennung. Werden Metalle aus ihren Auflösungen allmälig ausgeschieden, so entstehen häufig unter Mitwirkung der Berührungselektricität krystallinische baumähnliche Massen, *Metallbäume*, Metallvegetationen, Bleibaum, Zinnbaum, Dianenbaum. Diese Trennung, deren Producte theils tropfbar flüssig, theils fest sind, nennt man *Fällung, Niederschlagung, Präcipitation*, und zwar im Gegensatz zur unächten oder freiwilligen Fällung, *die ächte* oder *erzwun-*

Digitized by Google

gene Fällung (Praecipitatio coacta). Häufig wendet man diesen Vorgang an, um die Anwesenheit einer Substanz sichtbar zu machen, und er spielt bei analytischen und anderen Arbeiten, die sich auf Ausmittlung von Substanzen, so wie auf deren Scheidung beziehen, eine wichtige Rolle. Diejenige Substanz, welche man einer Auflösung zusetzt, um eine Scheidung von anwesenden Körpern in fester Form zu bewirken, nennt man *Präcipitans, Fällungs-* oder *Niederschlagungsmittel,* und der sich bildende feste Körper, welcher sich nach und nach am Boden des Gefässes sammelt, heisst *Niederschlag, Präcipitat.* Die Bildung des Präcipitats erfolgt nicht immer gleich nach dem Zusatze des Fällungsmittels, sondern oft erst nach vorausgegangener Bewegung der Mischung oder gar nach stundenlanger Ruhe; auch hat die Temperatur auf seine Abscheidung einen nicht geringen Einfluss. Zur vollkommenen Präcipitation sind nicht selten eigene Apparate nöthig, z. B. die Probiergläser u. dgl. Der Präcipitat wird durch das Filtrum von der Flüssigkeit getrennt, auf dem Filtrum gesammelt, gewaschen, getrocknet oder ausgeglüht und gewogen.

53. Solche Körper, welche durch chemische Einwirkung auf andere auffallende, d. h. leicht wahrnehmbare und schnelle Veränderungen hervorbringen, nennt man *gegenwirkende Mittel, Reagentien.* Man bedient sich der Reagentien zur Ausmittlung der Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Stoffe, sie bilden in vereinter Anwendung die *qualitative Untersuchung,* der man dann erst die *genauere quantitative Analyse* folgen lässt. Um Täuschungen zu verhüthen, müssen die Reagentien vorzüglich *rein* seyn, und um Irrungen und Fehler zu vermeiden, müssen sie *in einer gewissen Reihenfolge angewendet* werden. Die gewöhnlichsten Reagentien sind *die farbigen, die Fällungsmittel,* und *die* bei Versuchen *mit dem Löthrohr nöthigen.* Erstere sind entweder Auflösungen organischer Färbestoffe im Wasser oder Weingeist, oder damit gefärbte ungeleimte Papiere, z. B. der gesäuerte unmittelbar vor dem Gebrauche neutralisirte Aufguss von Rothkraut, die gei-

Digitized by Google

stige Auflösung des blauen Färbestoffs der Weinbeeren, die blauen und rothen Lackmus-, die Curcuma-Papiere u. dgl. Zu den letzten gehören der Borax, die Alkalien, phosphorsauren Salze u. s. f.

54. Die *Zeit*, welche eine chemische Zersetzung erfordert, ist von denselben Umständen abhängig, als die zu einer chemischen Vereinigung nothwendige.

55. Rücksichtlich der Zusammensetzung und Eigenschaften der Zerlegungsproducte unterscheidet man *Educte*, d. h. aus einer Verbindung rein ausgeschiedene Körper, eigentliche nähere oder entferntere Bestandtheile derselben, und *Producte*, d. h. eine Verbindung eines Bestandtheiles des zerlegten Körpers mit dem zerlegenden Stoffe, oder mit einem Bestandtheile desselben. Kohlensäure durch Glühen von Kohle mit Quecksilberoxyd ist Product; Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk durch Salzsäure ausgeschieden, ist Educt. *Man muss sich* gewöhnlich erst *überzeugen, ob ein* aus einer Verbindung ausgeschiedener *Körper* wirklich ein *Bestandtheil* derselben gewesen *sei, indem man alle seine Eigenschaften und Verhältnisse genau berücksichtiget, und* sich noch *durch Prüfung mit* mehreren *Reagentien*, besonders mit den bezeichnenden, von der Richtigkeit des gefundenen Resultates Gewissheit verschafft. Da bei den chemischen Zersetzungen durch trennende Verwandtschaften gewöhnlich ein oder mehrere Producte erhalten werden, so reichen sie auch nicht immer allein zur vollständigen Zerlegung eines Körpers aus, und der Zweck bei ihrer Anwendung geht gewöhnlich nur dahin, diese Producte zu erzeugen, oder dahin, die Bestandtheile des zu zerlegenden Körpers so an andere Stoffe übertreten zu lassen, dass die neue Verbindung durch andere Hülfsmittel, als die Verwandtschaft, nemlich durch Licht, Wärme, Elektricität, leichter zersetzbar wird, als die frühere es war.

56. Die beste *Probe einer richtigen Analyse* ist immer die, dass der zerlegte Körper sich aus seinen Bestandtheilen wieder herstellen lässt. Indessen erleidet diess noch bedeutende Einschränkungen, da die Natur eines

Digitized by Google

zusammengesetzten Körpers sehr oft nicht bloss in der Qualität und Quantität seiner Bestandtheile begründet ist, sondern auch in der eigenthümlichen Art, wie seine Bestandtheile mit einander verbunden sind, und die bei Naturkörpern, besonders des organischen Reiches, nur unter Bedingungen erfolgen konnte, die wir theils nicht kennen, theils nicht nach Willkühr hervorzurufen im Stande sind.

III. Von der Bestimmung der Verwandtschaftsstärke.

57. Aus dem Vorhergehenden sieht man, dass die chemische Anziehungskraft häufig mit der Cohäsionskraft in Collision geräth, und bald die eine, bald die andere Kraft siegreich aus dem Streite hervorgeht. Da sich nun die Grösse der Cohäsionskraft eines Körpers durch Zahlen bestimmen lässt, so sollte man vermuthen, dass auch die Messung *der absoluten Verwandtschaftsstärke* möglich sei; bis jetzt ist ihre Bestimmung aber nicht gelungen. Eben so hat man sich vergebens bemüht, einen zur Schätzung *des relativen Verwandtschaftsgrades* geeigneten Massstab zu finden, wiewol man geglaubt hat, *in der*, zur Bewerkstelligung einer chemischen Verbindung nothwendigen, *Zeit*, *in dem Grade der* dabei Statt findenden *Verdichtung* oder *Wärmeentwicklung*, in *der Leichtigkeit der Verbindung und Schwierigkeit der Trennung*, *in dem Grade der Adhäsion verschiedener Körper*, endlich *in den quantitativen Verhältnissen*, in welchen sie sich chemisch verbinden, einen solchen bereits gefunden zu haben. Die beste Methode, um wenigstens annäherungsweise die Verwandtschaftsstufe eines Körpers aufzufinden, ist noch immer die: durch Beobachtungen und Versuche die Ordnung zu suchen, in welcher die Körper sich wechselseitig aus schon bestehenden Verbindungen ausscheiden; demjenigen Körper, welcher aus seiner Verbindung mit einem bestimmten anderen Stoff von allen übrigen ausgeschieden wird, die schwächste, demjenigen Körper aber, welcher aus der Verbindung mit demselben Stoff von keinem

Digitized by Google

andern ausgeschieden wird, im Gegentheile alle anderen ausscheidet, die stärkste Verwandtschaft zu diesem Stoffe zuzuschreiben. Nach dieser Methode sind auch *die Verwandtschaftstafeln (Scalae s. Tabulae Affinitatum electivarum simplicium)* verfertiget. Es ist ferner durch die Erfahrung erwiesen, dass in der Regel der *relative Verwandtschaftsgrad in umgekehrtem Verhältnisse zur Zusammensetzung der Körper, und in geradem zur Verschiedenartigkeit ihrer Natur* steht. Sie lehrt überdiess, dass *zusammengesetzte Stoffe* sich nur dann *innig verbinden, wenn sie einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten;* daher die starke Verwandtschaft zwischen den Oxygensäuren und Metalloxyden, und die geringe Verwandtschaft derselben zu Ammoniak, wenn nicht Wasser vorhanden ist. Bei den *festen* chemischen *Verbindungen* ist die *Verwandtschaft stärker als bei den chemischen Gemengen* und solche Körper, die sich in mehreren bestimmten Mengenverhältnissen mit einander verbinden, halten *in den kleineren Verhältnissen* gewöhnlich *fester* zusammen, *als in den grossen,* aber nicht immer. Die Schwierigkeit der Messung des relativen Verwandtschaftsgrades leuchtet sogleich ein, sobald man sich der vielen Nebenumstände erinnert, die auf die Verwandtschaft von bestimmendem Einflusse sind, und wovon mehrere keine Messung ihrer Stärke zulassen.

IV. Von dem Wesen der Verwandtschaftserscheinungen.

58. Über die Art und Weise, wie die wägbaren Stoffe bei ihren chemischen Verbindungen und Trennungen sich gegenseitig verhalten, ist man noch nicht einig. Die Einen streiten sich für *die atomistische,* die Andern für die *dynamische Ansicht.*

Nach der *neuern atomistischen Lehre* besteht jeder wägbare Stoff aus kleinen Theilchen, die wir nicht weiter zu trennen vermögen; diese kleinen Theilchen, *Atome* genannt, haben eine bestimmte Form, Grösse und ein bestimmtes Gewicht. Die Form ist die der *Molécules inté-*

Digitized by Google

grantes nach Hauy, oder die *Atome* sind *Kugeln*, und es sind erst *je vier* solcher Atome zu einem *Tetraeder*, *acht* zu einem *Parallelepiped*, *sechs* zu einer *dreiseitigen Säule* vereinigt (Séeber und Ampere). Die Atome sind weder zusammendrückbar noch ausdehnbar, die *gleichartigen vereinigen sich mit einander*, *vermöge* inwohnender *Anziehungskraft* zu grösseren Massen, doch so, dass zwischen ihnen grosse *Zwischenräume* bleiben, die wahrscheinlich *mit Wärme*, dem *repulsiven Principe*, *erfüllt* sind. Die Flüssigkeiten sind Aggregate von Atomen, wo jedes Atom mit einem eigenen Kreise von Wärme umgeben ist, welcher bei den elastischen beträchtlich gross ist, und man kann annehmen, dass er bei diesen einen einfachen, doppelten oder vierfachen Umfang hat, da sie bei gleichem Umfange verhältnissweise entweder vier oder zwei, oder ein Atom enthalten; die *chemische Verbindung ist eine durch wechselseitige Anziehung der heterogenen Atome bewirkte Nebeneinanderlagerung der einfachen Atome zu zusammengesetzten Atomen.* Die Atome vereinigen sich nur in einfachen Verhältnissen von 1 zu 1, 2, 3, 4, 5, von 2 zu 3 und 5 und von 3 zu 4. *Die zusammengesetzten heterogenen Atome verbinden sich sodann unter einander auf dieselbe Art und nach denselben Gesetzen wie die einfachen zu noch zusammengesetzteren Atomen.* Man nennt diese bestimmten Verhältnisse der Verbindungen heterogener Atome: *chemische Proportionen.* Die chemische Verbindung erscheint homogen, weil ein einzelnes Atom nicht sichtbar ist, und also auch nicht in einer gleichförmigen Ordnung vertheilte heterogene Atome. Es wurde schon erwähnt, dass die Krystallbildung von der Quantität, Qualität und von der Art und Weise der Zusammenfügung der Atome abzuhängen scheint, aber nicht allein die Form, sondern alle übrigen Eigenschaften eines zusammengesetzten Körpers sind von diesen Beziehungen abhängig. Haben zwei zusammengesetzte Atome dieselbe Anzahl derselben einfachen Atome in ihrer Verbindung, ist jedoch die Zusammenlegung dieser einfachen Atome in beiden ungleichartig, so sind der Erfahrung zufolge diese beiden zusam-

Digitized by Google

mengesetzten Atome in ihren Eigenschaften so verschieden, dass man aus denselben ihre gleiche quantitative und qualitative Zusammensetzung nicht zu erkennen im Stande ist. Die auf solche Weise gebildeten Körper heissen *isomere Verbindungen.* Ist in mehreren zusammengesetzten Atomen nur das Verhältniss der einfachen Atome gleich, ihre absolute Anzahl aber ungleich; so erhalten die dadurch gebildeten Körper ebenfalls ganz verschiedene Eigenschaften, und stellen die *polymeren Verbindungen* dar. *Metamerisch ist die Verbindungsart,* wenn in zusammengesetzten Atomen eine solche Umänderung der Verbindungsart der einfachen Atome unter gewissen Umständen Statt hat, dass eine andere in ihren Eigenschaften verschiedene Verbindung derselben Atome in derselben relativen und absoluten Anzahl entsteht. (Berzelius.)

59. Nach der *dynamischen Ansicht* Kant's, ist die Materie ebenfalls gegeben, aber sie besteht nicht aus kleinen Theilchen, Atomen, sondern sie bildet ein stetig zusammenhängendes Ganzes und zwar mittelst zweier Kräfte *der Expansiv-* und *Attractivkraft.* Sie ist bei einem gegebenen Druck nur bis auf einen gewissen Punct zusammendrückbar, wo die mit der Zusammendrückung zunehmende Repulsivkraft überwiegt. Wenn zwei Materien Verwandtschaft haben, so können sie sich durchdringen; bei einer vollständigen Auflösung kann man annehmen, dass sie sich durch einander ins Unendliche vertheilen, so dass jeder der Stoffe gleichförmig durch die ganze neue Masse verbreitet ist; sie ist in diesem vollkommenen Zustande jedoch nicht gewöhnlich, findet sie aber Statt, so ist auch die Verbindung nicht mehr zu trennen.

Diese Ansicht erklärt wol sehr gut das homogene Aussehen der Verbindung, eben so die Durchsichtigkeit der Körper; die Krystallisation und die chemischen Proportionen der Körper lässt sie aber unerklärt. Als Ab- und Ausartung dieser Ansicht kann die *naturphilosophische* betrachtet werden, welche die Materie nicht für gegeben ansieht, sondern aus der Idee der Kräfte entstehen lässt. Eine eigene von beiden, insbesondere aber von der dynamischen verschiedene Ansicht hatte Berthollet über die Art und Weise der chemischen Wirkungen und Erscheinungen, die durch die

Digitized by Google

neueren Erfahrungen über die festen chemischen Verbindungen anfangs widerlegt zu werden schien, nun aber im Gegentheile als sehr scharfsinnig und sowol mit der Theorie von den bestimmten Proportionen, als mit den Ansichten von der Corpusculartheorie vereinbar, sich bewährt.

60. Auch *über die Natur der*, den heterogenen Körpern zukommenden, *Anziehungskraft*, vermöge welcher sie sich chemisch verbinden, hegt man *verschiedene Ansichten*. Die Einen halten sie für eine und dieselbe mit der Schwerkraft, Cohäsionskraft, also für eine *rein mechanische Kraft;* Andere halten sie für eine eigene von der mechanischen Anziehungskraft verschiedene, neben dieser den Atomen inwohnende, *chemische Anziehungskraft;* die Elektrochemiker endlich sehen sie für eine *besondere Kraftäusserung der elektrischen Anziehung* der Atome an.

Wir sehen wirklich die chemischen Erscheinungen überall von elektrischen begleitet, wir bemerken die Steigerung und Abänderung der Verwandtschaft durch gesteigerte oder veränderte elektrische Einwirkung, wir beobachten, dass chemische Verbindungen, die durch die Verwandtschaft allein nicht zu Stande kommen, durch den elektrischen Funken gelingen, dass umgekehrt einige chemische Verbindungen nur durch diesen oder eine grosse Menge Elektricität wieder getrennt werden können, und glauben mit Berzelius, dass hierbei eine Mittheilung von Elektricität Statt finde, und dadurch die Trennungen und Verbindungen bewirkt werden; wir sehen die Verwandtschaft und die elektrische Spannung häufig gleichzeitig und durch dieselben Umstände (z. B. Wärme) steigen und umgekehrt fallen, und können uns ebenfalls des Gedankens nicht erwehren, dass die elektrischen und chemischen Erscheinungen auf eine innige Weise zusammenhängen, und dass, wenn eine der beiden Anziehungen der anderen untergeordnet werden soll, es ohne Zweifel die chemische seyn müsse, weil die elektrische Anziehung auch ohne diese sich thätig zeigt, diese aber nicht ohne der elektrischen. Um jedoch alle Erscheinungen bei chemischen Verbindungen und Trennungen durch die Elektricität erklären zu können, muss nebst der Verschiedenartigkeit der Natur der Atome auch ihr elektrischer Zustand (positiv und negativ) hypothetisch verschieden, *unipolar*, angenommen werden; Hypothetisch und zwar selbst gegen die Erfahrung: denn zwei verschiedene einfache Stoffe können zwar eine eigenthümliche Disposition für eine der beiden Elektricitäten haben, können unipolare Leiter und Erreger seyn, allein in keinem ist laut der Erfahrung,

Digitized by Google

weder die eine noch die andere für sich bestehend vorhanden, beide sind in elektrischem Indifferenzzustande, in welchem sich auch die Atome derselben befinden müssen; denn es lässt sich nicht ein Theil eines einfachen Körpers denken, der nicht die Eigenschaften des Ganzen hätte. Die Stoffe wechseln ferner häufig ihren elektropolaren Zustand und der Verwandtschaftsgrad geht nicht immer parallel mit dem Grade der elektropolaren Verschiedenheit der Stoffe. — Auch die Wärmeerscheinung, bei chemischen Verbindungen, lässt sich durch Vereinigung der beiden Elektricitäten nicht genügend erklären, und die bei den chemischen Trennungen noch weniger, da dabei oft gar keine neue Verbindung Statt findet, und mithin auch die Elektricitäten sich nicht vereinigen, sondern trennen. Denn sind, wie eben gezeigt wurde, der Erfahrung nach in jedem der beiden einfachen Stoffe die beiden Elektricitäten vereint und indifferenzirt, so gäbe das ihre natürliche Wärme. Werden sie zur galvanischen Kette vereinigt, wobei auch die leitende Flüssigkeit als natürlich warm angenommen werden muss, so trennen sich die Elektricitäten, die Wärme wird also in ihre beiden Elemente zerlegt und es müsste im Verhältniss der Spannung beider Pole der isolirten Kette Wärme absorbirt werden, statt dass sie vielmehr entwickelt wird. Nicht consequent kann ferner erklärt werden, warum die bei geschlossener Kette oder Säule zur Wärme vereinten Elektricitäten magnetische und chemische Wirkungen zeigen, welche, bei fortdauernder Wärmeentwicklung, mit der Trennung von einem oder beiden Polen sogleich wieder aufhören. Man sieht hieraus, dass nebst der durch Vereinigung der Pole thätigen noch eine andere Elektricität angenommen werden müsste. Auch bei der Reibungselektricität lässt sich die Wärmeentwicklung nicht als Product der vereinigten Elektricitäten ansehen, denn sonst müsste bei der Trennung derselben Kälte entstehen, statt der Wärme, welche wirklich wahrgenommen wird. Ferner schmilzt sowol der kräftige positive, so wie der negative Funke, für sich allein, Metalldrähte, wornach jede Elektricität für sich schon Wärme seyn müsste, was aber gegen jene Erfahrung streitet, welche zeigt, dass keine von beiden, wie sehr sie auch aufgehäuft vorhanden ist, die mindeste Wärme zeigt, vielmehr kommt diese erst dann zum Vorscheine, wenn die Elektricität irgend einen Widerstand in einem durchströmten Körper zu überwinden hat, und steigt mit der Zunahme des Hindernisses. Bei den innigen chemischen Verbindungen mit Wärmeerscheinungen ist aber kein solches zu beobachten und noch weniger vorauszusetzen.

Wir unterscheiden die chemische Anziehungskraft als eine eigene auf die Verschiedenheit der innern Natur der

Digitized by Google

Atome sich gründende, sowol von der mechanischen, als elektrischen, verschiedene, mit beiden aber so innig verwandte und verkettete Kraft, dass sie sich wechselseitig in ihren Kraftäusserungen nothwendig unterstützen oder hemmen müssen, insbesondere aus dem Grunde, weil sie immer gleichzeitig in Thätigkeit gesetzt werden. Die Feuererscheinungen bei chemischen Verbindungen und Trennungen müssen aber erst künftige Forschungen deutlicher und richtiger erklären.

V. Stöchiometrie.

61. *Die Stöchiometrie* (Messkunst chemischer Elemente) ist die Lehre von den Gesetzen, welchen die verschiedenartigen sowol einfachen als zusammengesetzten Körper rücksichtlich der Quantitätsverhältnisse unterworfen sind, in denen sie sich wechselseitig verbinden. Die Stöchiometrie beschäftigt sich also mit dem Quantitativen bei chemischen Veränderungen. Rücksichtlich der Mengen der Körper, welche zur Bildung oder Aufhebung chemischer Verbindungen benöthiget werden, lehrt die Erfahrung Folgendes:

Manche Körper verbinden sich in jeder beliebigen Menge chemisch mit einander. Man mag sie zu gleichen Gewichten, oder den einen in geringerer oder grösserer Menge in Beziehung zu dem Gewichte des andern nehmen und umgekehrt, so mischen sie sich stets gleichförmig. Sie mischen sich mithin in jedem beliebigen Quantitätsverhältnisse, z. B. Wasser und Weingeist, Weingeist und Äther. — Eine gewisse gegebene Menge des Körpers *A* nimmt von einer dargebotenen Menge des Körpers *B* nur eine bestimmte Menge auf, und lässt das übrige unberührt. *A* mischt sich nicht mit jeder beliebigen Menge des Körpers *B*. Es steht also der Körper *B* zu einer gegebenen Menge des Körpers *A* rücksichtlich der zur Verbindung nöthigen Menge in einer gewissen bestimmten Beziehung, *oder es besteht zwischen andern Stoffen ein gewisses bestimmtes Gewichtsverhältniss, sie haben ein bestimmtes Sättigungsvermögen*, und man sagt in einem solchen Falle:

Digitized by Google

der Körper *A* hat sich mit dem *B* gesättiget, er befindet sich in dem Zustande der Sättigung. Den Punct, bei welchem der Körper *A* diejenige Menge von *B* aufgenommen hat, als er bei der ihm gegebenen Menge aufnehmen konnte, nennt man den *Sättigungspunct* desselben für den Körper *B*. Bei manchen Verbindungen *kömmt nur für den einen Stoff ein Saturationspunct vor,* so dass nemlich *A* mit *B* gesättiget werden, *B* hingegen eine unendliche Menge von *A* aufnehmen kann: Wasser und Salz, Wasser und kohlensaures Gas, Weingeist und flüchtiges Öl. *In andern Verbindungen haben beide Stoffe einen Sättigungspunct* d. h. eine gegebene Menge des Körpers *A* nimmt nur ein bestimmtes Gewicht von *B,* und *B* nur ein bestimmtes von *A* auf und das dazu nöthige Gewichtsverhältniss bleibt für diese beiden Stoffe das nemliche, so dass sie nur nach einem einzigen Mengenverhältnisse verbindbar sind; — Zink mit Schwefel in einem Verhältniss wie 2 : 1 und umgekehrt 1 : 2 — oder es zeigt sich *A* mit *B* bei einem Verhältnisse gesättiget und *B* mit *A* wieder bei einem andern; *diese Körper sind also nach wenigstens zwei Gewichtsverhältnissen vereinbar*; z. B. im schwarzen Quecksilberoxyd ist das Oxygen mit Quecksilber, im rothen das Quecksilber mit Oxygen gesättiget. Nicht immer sind aber diese wechselseitigen Sättigungspuncte die einzig möglichen Gewichtsverhältnisse, in welchen sich zwei Körper mischen, sondern *sie bilden nur die äussersten zwei Verhältnisse, das Maximum und Minimum. Zwischen ihnen liegen oft noch einige andere* und zwar so, dass kein allmäliger Übergang von dem Sättigungspuncte des einen, zum Saturationspunct des andern Körpers Statt findet, sondern diese Mengenverhältnisse lassen zwischen sich gebrochene oder eine oder mehrere ganze Zahlen aus und springen daher von einer auf die andere.

Die Stoffe, welche nun entweder keinen oder nur einen von dem jedesmaligen Thermometer- und Barometerstande abhängigen, und daher veränderlichen Sättigungspunct zeigen, sind solche, die eine geringe Verwandtschaft zu einander haben. Das Product solcher

Digitized by Google

in unbestimmten veränderlichen Gewichtsverhältnissen durch schwache Verwandtschaft verbundener Stoffe hat nichts Ausgezeichnetes und Bestimmtes und man kann ohne auffallende Veränderung seiner Eigenschaften die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile nach Willkühr verändern. Eine solche chemische Verbindung heisst daher auch *eine lose Verbindung, ein loses Gemisch, ein chemisches Gemenge (Dissolutio).* Diejenigen Stoffe aber, welche einen bestimmten und von Nebenumständen unabhängigen Sättigungspunct haben, sind solche, die auf einer hohen Verwandtschaftsstufe zu einander stehen; ihre Verbindungen, welche unter was immer für Einflüssen stets in denselben unveränderlichen Gewichtsverhältnissen durch kräftige Verwandtschaft entstehen, zeichnen sich gewöhnlich durch Krystallbildung und durch die Eigenschaft aus, als solche in neue Verbindungen einzugehen und aus denselben als solche wieder ausgeschieden zu werden. Sie heissen *innige, feste chemische Verbindungen (Combinationes).*

62. Sämmtliche feste chemische Verbindungen stehen unter folgenden Gesetzen:

Erstes Gesetz. *Einfache Stoffe verbinden sich mit einander in einem einzigen Verhältnisse, oder nur in wenigen* (höchstens fünf) *unveränderlichen Verhältnissen. In dem letzten Falle stellt die gegebene Menge des einen Bestandtheils mit der geringsten Menge des andern Bestandtheils,* mit welcher sie verbunden werden kann, *das erste Gewichtsverhältniss dar,* und diese geringste Menge des zweiten Bestandtheils gibt mit einer ganzen, oder ausnahmsweise mit einer gebrochenen Zahl multiplicirt, die Menge dieses zweiten Bestandtheils, welche die gegebene Menge des ersten Körpers in den übrigen Verbindungen aufnehmen kann; oder *die übrigen Gewichtsverhältnisse werden durch ein Vielfaches des geringsten Verhältnisses eines Bestandtheils gebildet.*

Zink und Schwefel, Chlor und Silber verbinden sich nur in einem einzigen unveränderlichen Verhältnisse. Das Quecksilber verbindet sich mit Oxygen, mit dem Chlor, mit dem Schwefel in zwei bestimmten Verhältnissen, wovon das zweite genau das doppelte von dem ersten ist; 17 Gewichtstheile Stickstoff verbinden sich mit 10, mit 20, mit 30, mit 50 Gwtheilen Oxygen zu vier ver-

Digitized by Google

schiedenen Körpern; 129 Gwtheile Blei verbinden sich mit 10, mit 15, mit 20 Gwtheilen Oxygen zu drei verschiedenen Körpern. In diesem Falle und in noch vielen andern ist das zweite Gewichtsverhältniss ein vielfaches mit einer gebrochenen Zahl. Diese Ausnahme verschwindet, wenn man zulässt, dass manche Substanzen noch eine niedrigere bisher unbekannte Verbindungstufe mit einander haben; oder wenn man das erste Gewichtsverhältniss doppelt nimmt.

Zweites Gesetz. *Die verschiedenartigen Körper besitzen ein verschiedenes Sättigungsvermögen, das Verhältniss der Sättigungsvermögen derselben zu einem bestimmten Körper und zu einander ist aber immer dasselbe*, d. h. um eine gegebene Menge eines Stoffes mit verschiedenen andern Stoffen bis zu einem gleichen Grade zu sättigen, werden von diesen Körpern verschiedene Mengen erfordert, aber diese Mengen bleiben dann stets in der einmal gefundenen Proportion zu der gegebenen Menge des einen Stoffes, und die andern Stoffe, wenn sie sich mit einander verbinden können, vereinigen sich selbst nach diesen proportionirten Gewichten. Da diese Gewichte nur in Beziehung auf eine gegebene Menge eines bestimmten Körpers gelten, *so hat man das Gewicht irgend eines Stoffes als Einheit anzunehmen, und darnach die übrigen Verhältnisszahlen der gefundenen Gewichte zu berechnen.* Man nimmt entweder das Gewicht des Wasserstoffs, weil es das kleinste ist, oder dasjenige des Oxygens, weil dieser fast mit allen Körpern sich verbinden lässt, als Einheit an. *Ein solches, als Einheit angenommenes, oder im Verhältnisse zu dieser Einheit bestimmtes und sich mit ihr chemisch verbindendes, Gewicht eines Körpers heisst ein Mischungsgewicht, chemisches Gewicht, chemisches Gewichtsverhältniss, stöchiometrisches Verhältniss, die stöchiometrische Zahl, das chemische Äquivalent, das Atomgewicht, auch kurz ein Atom des Körpers.*

Man findet durch Versuche, dass 100 Gwtheile Oxygen, 12 Hydrogen, 201 Schwefel, 443 Chlor, 291 Natrium, 339 Eisen, 470 Arsenik zur Sättigung bis zu einem gleichen Grade bedürfen. Zur Sättigung von 470 Gwtheilen Arsenik bis auf einen bestimmten Grad werden von Oxygen 100, von Hydrogen 12, von Schwefel 201, von Chlor 443 etc., also von jedem Stoffe genau dasselbe Gewicht

Digitized by Google

erfordert, welches 100 Gwtheile Oxygen erfordern. Nimmt man von dem Arsenik 100 Gwtheile, so werden vom Oxygen 21,3, vom Hydrogen 2,553, vom Schwefel 42,77, vom Chlor 94,25 Gwtheile u. s. w. benöthiget. So verschieden nun diese Zahlen von den vorigen sind, so stehen sie doch in demselben wechselseitigen Verhältnisse, denn 100 verhält sich zu 12, zu 201, zu 443, wie 21,3 zu 2,553, zu 42,77 und zu 94,25.

Mit dem Sättigungsvermögen aller Stoffe gegen Einen ist also auch das Sättigungsvermögen aller übrigen Stoffe unter einander gegeben. Wir werden das Sättigungsvermögen des als Vergleichungspunct gewählten Oxygens durch eine runde Zahl 10.00 ausdrücken, und die Mischungsgewichte der einfachen Stoffe, wie sie vorzüglich durch Berzelius's genaue Versuche bestimmt worden sind, darnach anordnen. Hat man aber das Hydrogen als Einheit angenommen, so hat das Oxygen die stöchiometrische Zahl 8.

Die stöchiometrischen Zahlen mit dem Hydrogen als Einheit, werden durch Multiplication mit 10 und Division des Productes durch 8 in stöchiometrische Zahlen mit dem Oxygen = 10, und durch die Multiplication mit 8 und Division mit 10 umgekehrt die letzteren in die ersteren verwandelt. —

In der folgenden Tafel sind die bekannten einfachen ponderablen Stoffe so geordnet, wie sie Berzelius nach ihrem elektrischen Verhalten fortschreiten lässt. Die dabeistehenden lateinischen Buchstaben sind die von Berzelius gebrauchten abgekürzten Bezeichnungen derselben; die Ziffer sind ihre stöchiometrischen Zahlen.

1. Oxygen	O.	= 10	8. Jod	J.	= 78,9145
2. Hydrogen	H.	= 0,62398		~~J.~~	= 157,8290
	~~H.~~	= 1,24796	9. Fluor	F.	= 11,6900
3. Stickstoff	N.	= 8,8518		~~F.~~	= 23,3800
	~~N.~~	= 17,7036	10. Kohlenstoff	C.	= 7,6437
4. Schwefel	S.	= 20,1165		~~C.~~	= 15,2875
	~~S.~~	= 40,2330	11. Bor	B.	= 13,5983
5. Phosphor	P.	= 19,6155		~~B.~~	= 27,1966
	~~P.~~	= 39,2310	12. Kiesel	Si.	= 27,7478
6. Chlor	Cl.	= 22,1325		~~Si.~~	= 55,4956
	~~Cl.~~	= 44,2650	13. Selen	Se.	= 49,4582
7. Brom	Br.	= 48,9150		~~Se.~~	= 98,9164
	~~Br.~~	= 97,8300	14. Arsenik	As.	= 47,0042
				~~As.~~	= 94,0084

Digitized by Google

15. Chrom..... Cr. = 35,1819
Cr. = 70,3638
16. Molybdän ... Mo. = 59,8525
Mo. = 119,7050
17. Vanadium ... V. = 85,5840
V. = 171,1680
18. Wolfram ... W. = 118,3200
W. = 236,6400
19. Antimon .... Sb. = 80,6452
Sb. = 161,2904
20. Tellur ..... Te. = 80,6452
Te. = 161,2904
21. Tantal ..... Ta. = 115,3715
Ta. = 230,7430
22. Titan ..... Ti. = 30,3686
Ti. = 60,7372
23. Gold ..... Au. = 124,3013
Au. = 248,6026
24. Platin..... Pt. = 123,3260
Pt. = 246,6520
25. Rhodium.... R. = 65,1400
R. = 130,2800
26. Palladium ... Pd. = 66,5840
Pd. = 133,1680
27. Iridium ..... Ir. = 123,3260
Ir. = 246,6520
28. Osmium .... Os. = 124,4210
Os. = 248,8420
29. Silber..... Ag. = 135,1607
Ag. = 270,3214
30. Quecksilber . Hg. = 126,5822
Hg. = 253,1645
31. Kupfer..... Cu. = 39,5695
Cu. = 79,1390
32. Uran ..... U. = 271,1360
U. = 542,2720
33. Wismuth.... Bi. = 133,0376
Bi. = 266,0752
34. Zinn..... Sn. = 73,5294
Sn. = 147,0588
35. Blei ..... Pl. = 129,4498
Pl. = 258,8996
36. Kadmium.... Cd. = 69,6767
Cd. = 139,3534
37. Zink..... Zn. = 40,3226
Zn. = 80,6452
38. Nickel..... Ni. = 36,9675
Ni. = 73,9350
39. Kobalt..... Co. = 36,8991
Co. = 73,7982
40. Eisen ..... Fe. = 33,9213
Fe. = 67,8426
41. Mangan..... Mn. = 34,5900
Mn. = 69,1800
42. Cerium ..... Ce. = 57,4718
Ce. = 114,9436
43. Zirkonium... Zr. = 42,0238
Zr. = 84,0476
44. Ytrium..... Y. = 40,1840
Y. = 80,3680
45. Beryllium ... Be. = 33,1479
Be. = 66,2958
46. Thorium .... Th. = 74,4900
Th. = 148,9800
47. Alumium .... Al. = 17,1167
Al. = 34,2334
48. Magnesium .. Mg. = 15,8353
Mg. = 31,6706
49. Calcium .... Ca. = 25,6019
Ca. = 51,2038
50. Strontium... Sr. = 54,7285
Sr. = 109,4570
51. Baryum..... Ba. = 85,6880
Ba. = 171,3760
52. Lithium..... L. = 8,1320
L. = 16,2640
53. Natrium .... Na. = 29,0897
Na. = 58,1794
54. Kalium .... K. = 48,9916
K. = 97,9832

Berzelius selbst hält diese Ordnung nur für eine der Wahrheit sich nähernde. Da aber jeder Stoff, das Oxygen und Kalium ausgenommen, sich bald positiv bald negativ beim Zusammentref-

Digitized by Google

fen mit andern verhält, da derselbe Stoff, je nachdem er sich mit mehr oder weniger Oxygen oder einem andern negativen Stoffe verbindet, bald eine mehr negativ bald eine mehr positiv sich verhaltende Verbindung liefert, so ist die Anordnung sehr schwankend; da ferner noch einfache Stoffe aufgefunden und die Mischungsgewichte bei genaueren Analysen noch richtiger bestimmt werden können, als sie auf der Tafel verzeichnet sind, so ist sie als keine vollendete zu betrachten und da endlich die Verwandtschaft mit der elektrischen Polarität nicht immer parallel geht, so ist sie für keine Verwandtschaftstafel anzusehen.

Manche Stoffe stehen sich rücksichtlich der Mischungsgewichte sehr nahe oder haben dasselbe Sättigungsvermögen, bei andern stehen die stöchiometrischen Zahlen in sehr naher Beziehung zu einander. Man findet zugleich, dass solche Körper sich in allen ihren übrigen Eigenschaften und Verhältnissen sehr nahe stehen, woraus zu folgen scheint, dass das innere Wesen der Körper und ihre Mischungsgewichte in sehr innigem Zusammenhange stehen. Döbereiner versuchte daher alle Stoffe in Gruppen von je drei, Dryaden, zu ordnen, und fand zugleich, dass die Zahlen einiger nicht metallischer Stoffe in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrer Verwandtschaftsstärke, die Zahlen der Alkalimetalle aber in geradem Verhältnisse zu derselben stehen.

Drittes Gesetz. *Das Mischungsgewicht zusammengesetzter Körper erhält man durch die Addition der Mischungsgewichte ihrer Bestandtheile, nach diesem in der Summe erhaltenen Gewichte treten die zusammengesetzten Körper in neue proportionirte Verbindungen, und befolgen bei diesen weiteren Zusammensetzungen die auch für die einfachen Stoffe aufgefundenen Gesetze.*

Das Wasser wird gebildet aus 2 At. Hydrogen und aus 1 At. Oxygen, 1 At. Wasser ist folglich = 11,2479; die Salpetersäure wird erhalten, wenn man 2 At. Stickstoff mit 5 At. Oxygen verbindet, ein Mischungsgewicht Salpetersäure ist mithin = 67,7036. Das Kali ist eine Verbindung aus 1 At. Kalium und 1 At. Oxygen. 1 At. Kali ist also = 58,9916. Das salpetersaure Kali entsteht aus der Verbindung von 1 At. Salpetersäure und 1 At. Kali und hat folglich nachstehende stöchiometrische Zahl = 126,6952. Die Salzsäure wird bereitet aus 2 At. Chlor mit 2 At. Hydrogen, mithin 1 At. Salzsäure = 45,5129; Kupferoxyd aus 1 At. Kupfer und 1 At. Oxygen also sein At. = 49,5695. Das salzsaure Kupferoxyd wird durch Zusammensetzung von 1 At. Salzsäure und 1 At. Kupferoxyd dargestellt und 1 At. salzsaures Kupferoxyd ist = 95,0824 und die darin

Digitized by Google

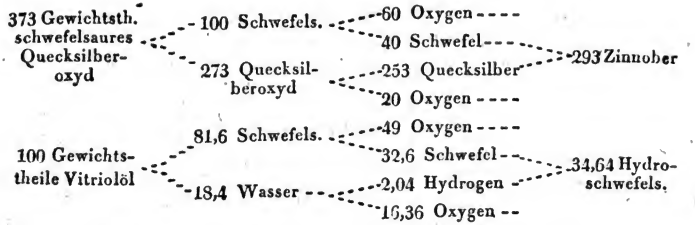
enthaltenen 2 At. Chlor und 1 At. Kupfer dann die 2 At. Hydrogen und 1 At. Oxygen sind vermöge ihrer wechselseitigen Verwandtschaft auch im Stande für sich bestehende Körper in denselben Gewichtsverhältnissen zu liefern, nemlich 1 At. Kupferchlorid = 83,8345 und 1 At. Wasser = 11,2479. Es gibt viele ähnliche Verbindungen, die sich unter günstigen Umständen auch auf diese Weise in Wasser und einen andern Körper der ersten Ordnung zerlegen lassen. Es sind mit Wasserstoffsäuren gebildete Salze. Die Schwefelsäure wird erhalten durch Vereinigung von 1 At. Schwefel mit 3 At. Oxygen = 50,1165. Das schwefelsaure Kali aus 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. Kali = 109.1081. Das saure schwefelsaure Kali aus 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Kali = 159,2246. Die schwefelsaure Alaunerde wird gebildet aus 1 At. Alaunerde und 3 At. Schwefelsäure. 1 At. Alaunerde besteht aber aus 2 At. Alumium und 3 At. Oxygen, mithin 1 At. = 64,2334 und 1 At. schwefelsaure Alaunerde = 214,5829; der Alaun wird zusammengesetzt aus 1 At. schwefelsaures Kali, 1 At. schwefelsaure Alaunerde und 24 At. Wasser, mithin wird 1 At. Alaun = 593,6406, wenn 1 At. Oxygen = 10 ist.

Man sieht hieraus, dass die einfachen Körper bei ihren Zusammensetzungen ihr wechselseitiges Sättigungsvermögen beibehalten, und bemerkt zugleich, dass der stöchiometrische Werth jedes zusammengesetzten Körpers der Anzahl der darin enthaltenen Mischungsgewichte seiner Bestandtheile gleich ist. *Man kann mithin den stöchiometrischen Werth einer chemischen Verbindung bestimmen, wenn man das Mischungsgewicht eines Bestandtheiles derselben gefunden hat.*

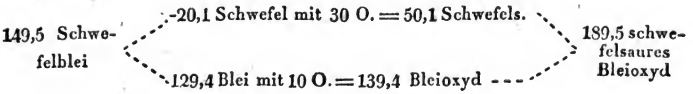
So ist der stöchiometrische Werth von 76,7036 Gewichtstheilen Salpetersäure = 2 At. Stickstoff + 5 At. Oxygen, und man bestimmt den Werth dieser Verbindung, indem man in den obigen 76,7036 Gewichtstheilen der Salpetersäure 5 At. Oxygen = 50 oder 2 At. Stickstoff = 17,7036 bestimmt hat.

Wenn sich zusammengesetzte Körper der ersten Ordnung, welche Einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, wie dieses z. B. bei den Oxygensäuren und Metalloxyden der Fall ist, mit einander zu zusammengesetzten Körpern der höheren Reihe verbinden, so zeigt es sich, dass ihr stöchiometrischer Werth von der Anzahl der Mischungsgewichte der darin enthaltenen nicht gemeinschaftlichen Bestandtheile abhängt und durch diese bestimmt wird. Nachstehende Beispiele liefern den Beweis.

Digitized by Google



Wenn man umgekehrt zum Bleiglanz, einer Verbindung von 1 At. Blei und 1 At. Schwefel = 149,5, soviel Oxygen fügt, dass das Blei in Bleioxyd, und der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so wird ebenfalls keines dieser Producte im Überschuss vorhanden seyn, indem 1 At. Bleioxyd und 1 At. Schwefelsäure, welche auf diese Weise entstehen, sich gerade sättigen, wie folgendes Schema zeigt:



Wenn sich zwei einfache Stoffe mit Oxygen zu festen chemischen Verbindungen vereinigen, und die daraus entspringenden zwei oxygenhaltigen Körper sich mit einander nach bestimmten Verhältnissen wieder verbinden, so steht auch das Oxygen oder der gemeinschaftliche Bestandtheil des einen, zu dem des andern Körpers, in einem bestimmten Gewichtsverhältnisse, und dieses Verhältniss kann wieder zur Bestimmung der Zahl der Mischungsgewichte der nicht gemeinschaftlichen Bestandtheile und mithin zur Bestimmung des stöchiometrischen Werthes der ganzen Verbindung dienen.

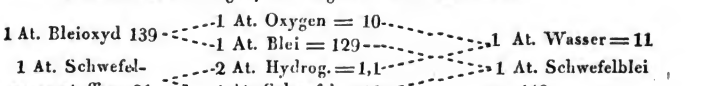
In dem schwefelsauren Bleioxyd enthält die Schwefelsäure dreimal, in dem salpetersauren Bleioxyd enthält die Salpetersäure fünfmal mehr Oxygen, als das Bleioxyd; weil aber das Bleioxyd 1 At. Oxygen enthält, so sind in der Schwefelsäure 3, in der Salpetersäure 5 At. Oxygen enthalten; zieht man die den 3 At. oder 5 At. Oxygen entsprechende Zahl von der Zahl der Säuren ab, so fin-

Digitized by Google

det man die entsprechende Zahl des Schwefels und Stickstoffs, und jede Verbindung, wo die Schwefelsäure dreimal, die Salpetersäure fünfmal so viel Oxygen enthält, als die Base, ist eine einfache und besteht aus 1 At. der Base und 1 A. der Säure. Man kann eben so umgekehrt schliessen, weil die Schwefelsäure drei- und die Salpetersäure fünfmal mehr Oxygen enthält, so hat die Base nur 1 At. Oxygen u. dgl.

Wird eine Verbindung aus den Mischungsgewichten zweier einfacher oder bereits zusammengesetzter Stoffe mit einer gleichen Verbindung aus zwei andern einfachen oder zusammengesetzten Stoffen zusammengebracht und zerlegen sie sich gegenseitig so, dass zwei neue Verbindungen entstehen, so bleibt von keinem dieser vier Stoffe etwas übrig, weil jedes Atom des einen Stoffes den zu seiner Sättigung nöthigen andern Stoff in proportionirter Menge vorfindet.

So braucht man zur Zerlegung von 1 At. Bleioxyd gerade 1 At. Schwefelwasserstoffgas, wie folgendes Schema beweist:



Dasselbe geschieht bei der durch mehrfache Wahlverwandtschaft vorsichgehenden Zerlegung fester chemischer Verbindungen. Diese Thatsache wurde schon von Richter bei der wechselseitigen Zersetzung zweier Salze ohne Störung ihrer Neutralität aufgefunden und von ihm Neutralitätsgesetz genannt.

63. Um die chemische Constitution eines zusammengesetzten Körpers leicht übersehen zu können, ist es gut, dieselbe durch eine *abgekürzte Formel* auszudrücken, wie sie in der Algebra üblich sind. Zu diesem Zwecke muss man sich aber gewisser Zeichen für die einfachen Stoffe bedienen. Diesem Bedürfnisse hat Berzelius *dadurch* sehr glücklich begegnet, dass er *die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen* der Stoffe gewählt hat. Da indessen mehrere Stoffe mit denselben Buchstaben anfangen, so setzt er in einem solchen Falle noch ausserdem den ersten Buchstaben hinzu, welchen sie nicht gemeinschaftlich haben. Die doppelte Anzahl der Atome eines Stoffes

Digitized by Google

wird mittelst eines Striches durch das untere Drittheil des Buchstaben oder des Symbols bezeichnet. Um nun die Verbindung zweier einfacher Stoffe auszudrücken, verbindet man ihre Zeichen entweder durch ein stehendes +, oder man setzt sie auch gerade neben einander, z. B. Kali heisst $K+O$ oder auch KO; Eisenoxydul $Fe+O$ oder FeO. Vereinigt sich ein Stoff zu mehreren Atomen mit einem andern, so deutet man diess an, indem man zu seinem Zeichen zur Rechten, etwas über der Linie erhoben, nach Art der Exponenten der Algebra, jene Zahl hinschreibt, die der Anzahl der Atome entspricht, welche in die Mischung eingehen, z. B. SnO^2 bedeutet Zinnoxyd, Fe^2O^3 Eisenoxyd. Um zu bezeichnen, dass mehrere Atome einer Verbindung vorhanden sind, setzt man vor ihre Formel die entsprechende Zahl, z. B. $2\,\dot{N}O^5$ heisst 2 Atome Salpetersäure. Übrigens kann sich eine Zahl, die zur Linken einer Formel steht, nur auf diejenigen Zeichen beziehen, welche unmittelbar neben einander geschrieben sind. Kommen daher in einem Ausdrucke + Zeichen vor, so muss man, wenn die vorgesetzte Zahl sich auf die ganze Formel beziehen soll, dieselbe in Parenthesen einschliessen z. B. 2 Atome Salpetersäure $=2(\dot{N}O^5)$. Endlich da bei weitem der grösste Theil der zusammengesetzten Körper Oxygen-, Hydrogen- oder Schwefelverbindungen sind, so lassen sich die Formeln dadurch bedeutend verkürzen, dass man oberhalb der Radicale die Anzahl der Oxygenatome mit Puncten, die der Hydrogenatome mit Puncten unterhalb des Radicals und die Schwefelatome mit Kommaten oberhalb bezeichnet. Daher Baryterde nicht durch BAO sondern durch $\dot{B}a$; Schwefelsäure nicht durch SO^3 sondern durch $\ddot{S}$; Ammoniak nicht durch $\dot{N}H^3$ sondern durch $\dot{N}$ bezeichnet wird.

Ist die chemische Formel einer Verbindung bekannt, so lässt sich hieraus leicht ihre Zusammensetzung in 100 Theilen berechnen, z. B. schwefelsaures Bleioxyd ist $\dot{P}b+\ddot{S}$; $\dot{P}b$ ist $=139$ aus $Pb=129$ und $O=10$, $\ddot{S}$ ist $=50$ aus $S=20$ und $O^3=30$ mithin ist $\dot{P}b+\ddot{S}=189$. Enthalten nun 189 Gewichtstheile schwefelsaures Bleioxyd 139 $\dot{P}b$ und 50 $\ddot{S}$, so enthalten 100 Gewichtstheile schwefelsaures Bleioxyd 74 $\dot{P}b$ und 26 $\ddot{S}$ oder da 189 Gewichtstheile

Digitized by Google

129Pb, 20S und 40O enthalten, so werden 100 Gewichtstheile 69 Pb 10,2 O und 20,8 S enthalten. Hat man umgekehrt durch die Analyse gefunden, dass in 100 Gewichtstheilen Schwefelkies 46,7 Eisen und 53,3 Schwefel enthalten sind, und man wünscht nun zu wissen, in welchem stöchiometrischen Gewichtsverhältnisse hier das Eisen mit dem Schwefel verbunden ist, so dividirt man das durch die Untersuchung gefundene Gewicht des Eisens nemlich 46,7, mit der stöchiometrischen Zahl desselben, mit 33,9, und das gefundene Gewicht des Schwefels = 53,3 mit der stöchiometrischen Zahl desselben, 20,1, und erhält im Quotienten ein Verhältniss von 1 : 2; mithin sind im Schwefelkies 1 At. Eisen mit 2 At. Schwefel vereinigt. Um das zwar einfache, jedoch Zeit raubende Rechnen zu ersparen, hat man die stöchiometrischen Tabellen mit den logarithmischen Rechenstäben verbunden. Man nennt sie chemische Rechenstäbe, Äquivalentenscalen und findet durch sie ohne Regeldetri die in einer gegebenen Verbindung enthaltenen Mengen der Bestandtheile, so wie auch die, zur Aufhebung oder Hervorbringung einer andern Verbindung, nöthige Menge eines Stoffes. Sehr zweckmässige und genaue, das Rechnen vereinfachende stöchiometrische und Procententabellen, haben Poggendorf und Hr. Rose geliefert.

64. Schon vor Berzelius hatte Gay Lussac die Entdeckung gemacht, *dass die Verbindungen elastisch-flüssiger Körper nicht nur in sehr bestimmten, sondern auch in sehr einfachen Raumverhältnissen* (von 1 Mass zu 1, 2, 3 Mass) *geschehen*, und dass auch die durch die chemische Verbindung derselben erlittene Raumverminderung oder Verdichtung zu dem Umfange der elastisch-flüssigen Körper vor der Verbindung in einem sehr einfachen Verhältnisse ($\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$) stehe. Das Mischungsgewicht der Stoffe scheint in keiner bestimmten Beziehung zu ihrem specifischen Gewichte zu stehen, so lange sie sich in festem oder tropfbar-flüssigem Zustande befinden. Nimmt man aber das specifische Gewicht und die stöchiometrische Zahl des Oxygengas als Vergleichungspunct und gleich 1,000 an, so findet man, dass bei den elastisch-flüssigen Körpern die stöchiometrischen Zahlen denjenigen, die ihr specifisches Gewicht ausdrücken, entweder gleich, oder dass sie das Doppelte oder Vierfache davon sind. Wenn eine Analyse zeigt, eine Verbindung bestehe aus einem Umfang des Körpers *A* und aus einem Umfang des Körpers *B*,

Digitized by Google

so wird sie auch ein Mischungsgewicht von A und ein Mischungsgewicht von B enthalten; findet man aber, dass die Verbindung aus 2 Raumtheilen A und 1 Raumtheil B besteht, so wird sie auch aus 2 At. A und 1 At. B zusammengesetzt seyn. *Die Vergleichung der Anzahl Raumtheile mit den Gewichtseinheiten, oder das spec. Gewicht, gibt daher rücksichtlich der Ausmittlung der Mischungsgewichte der Körper ein sicheres Resultat*, aber sie kann nur bei den luftförmigen Körpern vorgenommen werden.

65. Es ist bereits erwähnt worden, dass eine gleiche Anzahl Atome, wenn sie auf eine gleiche Weise verbunden sind, die gleichen Krystallformen mancher Körper bestimme, ihre chemische Natur mag seyn, welche sie wolle. Wenn man also das Mischungsgewicht eines Körpers sucht, und man findet, dass er einen andern, dessen Mischungsgewicht bekannt ist, in einer Krystallgestalt vertreten kann, so wird man auch hieraus auf das seinige schliessen können.

So kannte man z. B. die Zahl der Mischungsgewichte in der Alaunerde nicht mit Bestimmtheit. Mitscherlich zeigte, dass das Alumiumoxyd vicarirend sei mit Eisenoxyd und Manganoxyd, welche beide auf zwei Mischungsgewichte Radical drei At. Oxygen enthalten; mithin muss auch in der Thonerde ein solches Verhältniss der Mischungsgewichte vorhanden seyn, nemlich $Al + O^3$.

66. Man hat auch die Zusammensetzungen der organischen Natur den stöchiometrischen Gesetzen unterzuordnen versucht, jedoch nur mit geringem Erfolge. Hier enthalten die zusammengesetzten Körper der ersten Ordnung in der Regel drei Bestandtheile, Kohlenstoff, Oxygen und Hydrogen, zu denen sich in den thierischen Substanzen noch das Azot als vierter Bestandtheil geselle, und diese scheinen sich in allen Verhältnissen mit einander verbinden zu können. Am meisten Bestimmtheit in dem Verhältnisse der einfachen Bestandtheile findet man noch in den organischen Säuren, welche daher in ihren weiteren Verbindungen mit Salzbasen die bestimmten Proportionen befolgen. Man bezeichnet diese, indem man über die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Na-

Digitized by Google

men einen horizontalen Strich macht, z. B. $\overline{A}$ Essigsäure, $\overline{B}$ Benzoesäure, $\overline{C}$ Citronensäure, $\overline{O}$ Oxalsäure, $\overline{T}$ Weinsteinsäure u. s. w.

67. Ist nun auch die Anwendung der Stöchiometrie beinahe auf die Verbindungen unorganischer Körper beschränkt, so gewährt sie doch hier dem ausübenden Chemiker grosse Vortheile. Weiss man die stöchiometrischen Zahlen aller einfachen Stoffe, so kann man, wie wir gesehen haben, leicht die stöchiometrischen Zahlen für alle zusammengesetzten Körper berechnen, wenn man ihre Bestandtheile kennt und zugleich weiss, wie viele Atome von jedem Bestandtheile sie enthalten; hieraus kann man wieder erfahren: *a)* wie viel ein gegebenes Gewicht eines Körpers von jedem andern zu einer bestimmten Verbindungsstufe bedarf; *b)* wie viel es von jedem seiner Bestandtheile enthält; *c)* wieviel zur Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers mittelst der einfachen, doppelten oder mehrfachen Wahlverwandtschaft von jedem, zur Zerlegung angewandten, Körper erforderlich wird.

VI. Eintheilung der Chemie.

68. Wiewol die bisher vorgenommenen analytischen Untersuchungen der Körper, der unorganischen sowol als der organischen, gezeigt haben, dass dieselben Grundstoffe in ihre Bildung eingehen, so ist doch die Art und Weise ihrer Verbindungen und Trennungen nach der Verschiedenheit der Natur derselben ausserordentlich verschieden und die Gesetzmässigkeit der quantitativen Mischungsverhältnisse eben so abweichend.

Die *unorganischen Verbindungen* sind grösstentheils nur *binäre*, d. h. sie bestehen entweder nur aus zwei einfachen Stoffen, oder wenn sie drei oder mehrere enthalten, so lassen sich diese in je zwei, und zwar in je zwei nähere, und diese wieder in entferntere Bestandtheile trennen. Sie stehen unter den stöchiometrischen Gesetzen, und können durch die Kunst meistens wieder hervorgebracht werden.

Digitized by Google

Die *organischen Verbindungen* bestehen grösstentheils wenigstens aus drei Bestandtheilen, welche nach einem meistens sehr verwickelten, nicht als binär vorstellbaren, Verhältnisse, unmittelbar und ohne dass einer die Rolle des Radicals zu übernehmen braucht, zu *ternären, quaternären* u. s. f. Verbindungen vereiniget sind. Die Kunst vermag sie nur äusserst selten zu erzeugen, sie sind bloss Producte der, durch die Lebenskraft geleiteten Verwandtschaft. Diesemnach muss auch die Lehre von der Verwandtschaft getrennt dargestellt werden; die *Chemie* zerfällt in die *unorganische* und *organische*.

69. Bei jeder anorganischen Verbindung heterogener Körper bestimmt ein Stoff mehr als der andere die Beschaffenheit des chemischen Erzeugnisses, wodurch er mithin mehr *bildend, formend* erscheint, während der andere mehr den *zu bildenden, zu formenden* Körper darstellt, und daher auch *Grundlage, Base* oder *Radical* heisst. So drücken das Oxygen, Chlor, Jod, Brom, Selen, der Schwefel, Phosphor u. s. f. den Metallen bei gegenseitiger Vereinigung, einen bestimmten, in physikalischer, chemischer und selbst medizinischer Beziehung, ähnlichen Charakter auf.

Die grösste bildende Rolle spielen das Oxygen und Hydrogen, indem sie bei ihren Verbindungen mit andern Stoffen die zwei wichtigsten chemischen Erzeugnisse, der unorganischen sowol, wie der organischen Natur, *die Säuren* und *Salzbasen* bilden. Bei den Verbindungen der Säuren mit den Salzbasen zu *Salzen* übernimmt am häufigsten die Säure die bildende Rolle, jedoch hängt die Beschaffenheit des Salzes schon mehr von dem Quantitätsverhältnisse der Säure zur Base und umgekehrt ab. Ähnlich verhalten sich die übrigen zusammengesetzten Körper, wenn sie weitere Verbindungen einzugehen im Stande sind.

70. Die Ähnlichkeit gewisser binärer chemischer Erzeugnisse hat bereits nicht allein zu ihrer *Nomenclatur*, sondern auch zu ihrer *Eintheilung* und selbst zu einer *naturhistorischen Systematik* derselben, Veranlassung gegeben.

Digitized by Google

Ohne Rücksicht auf Letztere zerfallen die Körper der unorganischen Natur *nach dem Grade ihrer Zusammengesetztheit* in mehrere Ordnungen. Die *erste Ordnung* umfasst die binären Verbindungen der Grundstoffe unter einander: Wasser, Säuren, Salzbasen, Chloride, Jodide, Bromide, Sulfuride u. s. f. In der *zweiten Ordnung* sind Verbindungen zusammengesetzter Körper der ersten Ordnung begriffen: Säuren mit Säuren, Salzbasen mit Salzbasen, Säuren mit Salzbasen; Sulfuride, Chloride, Jodide mit Sulfuriden, Chloriden, Jodiden u. s. f. oder unter einander, jedoch nur dann, wenn sie einen gemeinschaftlichen Bestandtheil haben. In diese Ordnung gehören auch die seltenen Verbindungen einfacher Stoffe mit den Zusammensetzungen der ersten Ordnung: Cyan. Die *dritte Ordnung* begreift Verbindungen zusammengesetzter Körper der zweiten Ordnung unter einander oder mit Substanzen der ersten Ordnung: Doppelsalze, Salze mit Krystallwasser. Eine *vierte Ordnung* entsteht endlich, wenn Körper der dritten Ordnung weitere Verbindungen eingehen z. B. Doppelsalze mit Krystallwasser. Bis jetzt ist diess die letzte bekannte Zusammensetzungsordnung, die Verwandtschaft der anorganischen Körper erscheint hier durch die allmälige Indifferenzirung derselben erschöpft, und die Lehre von derselben beendiget.

Berzelius theilt die einfachen elektro-negativen Stoffe in *Salzbilder (corpora halogenia)*, *Säure* und *Basenbilder (corp. amphigenia)* und *bloss Säuren* und *Legirungen bildende* Körper.

Unter den Körpern der ersten Ordnung zeichnen sich vor allen die Säuren und Salzbasen aus. *Säuren* sind elektro-negativere Verbindungen, welche grösstentheils im Wasser auflöslich und mit demselben nicht selten in festen Verhältnissen verbindbar sind, welche einen sauren Geschmack haben, oft auch ätzende Wirkung auf den thierischen Organismus zeigen, den Lackmus, frische blaue Pflanzenfarben röthen, und sich mit den Salzbasen zu Salzen verbinden. Die Säuren werden in *anorganische* und *organische* Säuren eingetheilt. Die *anorganischen Säu-*

Digitized by Google

ren sind *Oxygensäuren* und *Hydrogensäuren*, erstere wieder *Mineralsäuren* und *Metallsäuren*, letztere *Hydrogensäuren mit einfachem* und mit *zusammengesetztem Radical.* Die *organischen* Säuren enthalten, mit Ausnahme der Kleesäure und Honigsteinsäure, alle Oxygen und Hydrogen zugleich, und werden in *stickstofffreie* und *stickstoffhaltige Säuren* abgetheilt.

Die *Salzbasen* sind elektro-positivere Verbindungen, sie haben, wie die Säuren, unter einander nur geringe Verwandtschaft, sind mit Wasser in festen Verhältnissen verbindbar, zum Theil darin löslich, in welchem Falle einige einen laugenhaften alkalischen Geschmack, eine ätzende Wirkung auf den thierischen Körper und eine den Säuren entgegengesetzte auf die Pflanzenfarben äussern, sie verbinden sich mit den Säuren mehr oder weniger begierig und bilden damit Salze.

Die Salzbasen werden ebenfalls in *anorganische* und *organische* eingetheilt. Die *anorganischen Basen* sind, den Ammoniak allein ausgenommen, Verbindungen des Oxygens mit metallischen Stoffen, die *organischen* Salzgrundlagen sind *alle stickstoffhaltig.* Sie heissen: 1) *Alkalien*, wenn sie einen laugenhaften Geschmack haben, im Wasser löslich, mehr oder weniger ätzend sind, die durch Säuren gerötheten Pflanzenfarben wieder blau oder violett, die blauen Pflanzenpigmente grün, die gelbe Farbe der Curkuma und der Rhabarber braun oder rothbraun, und den beinahe farblosen weissen Senfaufguss gelb färben. Sie haben die stärkste Verwandtschaft zu den Säuren und bilden damit Neutralsalze; 2) *Erden*, wenn sie farb-, geschmack- und häufig auch geruchlos, zerreiblich, im Wasser und Weingeist unlöslich, feuerbeständig sind und ein spec. Gewicht unter 5,000 haben. Sie zeigen geringere Verwandtschaft gegen die Säuren, heben die sauren Eigenschaften derselben meistens nicht so vollständig auf, als die vorigen, und bilden damit die erdigen Mittelsalze. 3) endlich *salzfähige schwere Metalloxyde*, wenn sie ein grösseres specifisches Gewicht als 5,000 haben, farblos oder gefärbt, geschmacklos oder metallisch schmeckend sind. Sie liefern mit Säuren die me-

Digitized by Google

tallischen Mittelsalze, die, wenn sie auflöslich sind, grösstentheils sauer reagiren, und die mitunter gefärbt sind.

Die *Salze* sind Verbindungen aus einer oder zwei Säuren mit einer oder mehreren Basen. Sie zeigen sowol in ihren elektrischen als chemischen Verhältnissen zu andern Körpern eine grössere oder geringere Indifferenz. Die meisten krystallisiren und nehmen dabei ein bestimmtes, zu den Bestandtheilen in einer gewissen Beziehung stehendes, Verhältniss Wasser auf. Sie werden, nach der Anzahl der M. Gew. der in ihnen enthaltenen Säure auf ein M. Gew. der Base, in *einfach, anderthalb, doppelt, dreifach* u. s. w. *saure*, oder nach der Anzahl der Atome der Base auf ein M. Gew. der Säure in *halb, drittel, sechstel* u. s. f. *saure Salze* eingetheilt. Sie heissen *einfache Salze*, wenn eine Säure nur mit einer Basis verbunden ist, *Doppelsalze*, wenn mit einer Basis zwei Säuren vereinigt sich befinden, *Trippelsalze*, wenn drei Basen mit einer Säure verbunden sind, *Zwillingssalze*, wenn zwei Säuren mit zwei Basen eine für sich bestehende Verbindung darstellen. *Drillingssalze* u. s. f. Die übrigen Verbindungen zusammengesetzter Körper lassen sich nicht von einem allgemeineren Gesichtspuncte aus zwanglos betrachten, werden aber ebenfalls nach dem quantitativen Verhältnisse ihrer Bestandtheile eingetheilt.

Berzelius theilt die Salze in *Halloidsalze* und *Amphidsalze*. Erstere sind Verbindungen, der ersten Ordnung, bestehend aus einem elektronegativen *Salzbilde* mit einem elektro-positiven *Metalle*. Die *Amphidsalze* sind entweder *Sauerstoffsalze*, d. h. Salze, deren Säure eine Oxygensäure ist; oder *Schwefelsalze* d. h. Verbindungen von elektro-negativen mit elektro-positiven Sulfuriden.

Specielle Chemie.

Chemie der unorganischen Körper.

Nicht metallische einfache Stoffe.

71. Die einfachen Körper zerfallen in zwei Classen, *nicht metallische Grundstoffe* und *Metalle*.

Die *nicht metallischen Stoffe* wurden sonst, mit Ausnahme des Oxygens, *Inflammabilien, brennbare Stoffe*, genannt,

Digitized by Google

Berzelius nennt sie *Metalloide*. Das einzige charakteristische Unterscheidungsmerkmal derselben von den Metallen besteht in ihrem Verhalten zur Elektricität, da die nicht metallischen einfachen Stoffe die Elektricität nicht leiten, isoliren; die Metalle dagegen die Elektricität leiten. Gegenwärtig sind zwölf nicht metallische einfache Stoffe bekannt, nemlich: *Oxygen, Stickstoff, Hydrogen, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Fluor.* Von diesen sind das Oxygen, Stickstoff und Hydrogen allein permanente Gase; Kohlenstoff und Bor sind die feuerständigen (unschmelzbaren und nicht flüchtigen); die übrigen wechseln ihren Zustand bei verschiedentlich starken Thermometer- oder Barometerveränderungen; das Fluor ist im verbindungslosen Zustande noch nicht vollständig bekannt. Das Chlor, Brom, Jod und Fluor besitzen in ihren Verbindungen und zum Theil in ihren Eigenschaften als einfache Stoffe auffallende Ähnlichkeit. Phosphor, Schwefel, Selen bilden eine andere ähnliche Gruppe. Allen drückt aber das Oxygen, bei seinen Verbindungen in einem gewissen quantitativen Verhältnisse mit denselben, den sauren Charakter auf, nur das Hydrogen und das Fluor sind ausgenommen.

Oxygen, *Oxygenium* $O = 10$.

72. *Säure erzeugender Stoff*, und in seiner reinsten Form als Gas, *Sauerstoffgas, Lebensluft, Feuerluft, dephlogistisirte Luft (gas oxygenium)*. Das Oxygengas wurde 1774 von Priestley und fast gleichzeitig von Scheele entdeckt; Lavoisier erforschte aber am genauesten seine chemischen Verhältnisse und entwickelte aus diesen die antiphlogistische Verbrennungstheorie.

Das Oxygen ist einer der häufigsten und am allgemeinsten in der Natur verbreiteten Stoffe. In Gasgestalt macht es den unentbehrlichsten Gemengtheil der Atmosphäre und dem Raume nach beiläufig den fünften Theil derselben aus; in tropfbarer Form finden wir es im Wasser, von dem es dem Gewichte nach 0,89 beträgt und in

Digitized by Google

vielen andern Flüssigkeiten; in starrem Zustande kommt es in beträchtlicher Menge in den meisten Mineralien vor, so dass es wenigstens $\frac{1}{3}$ der festen Erdrinde bildet, endlich ist es ein wesentlicher Bestandtheil der organischen Körper, und kommt selbst in Gasgestalt in den Eiern der Vögel, vor.

73. Das Oxygengas der Atmosphäre scheint durch vereinte Thätigkeit der ponderablen Stoffe, des Lichtes, der Wärme, der Elektricität und der Lebenskraft aus dem Wasser, der Oberfläche der festen Erde und den lebenden Organismen fortwährend und zwar in gleichmässigem Verhältnisse entwickelt zu werden. Dieselben Mittel benutzt die Kunst zur Bereitung des Oxygengas aus Körpern, welche es in grösserer Menge enthalten und leicht, entweder ganz oder zum Theil, fahren lassen. So erhält man *a)* durch vorsichtiges Erhitzen von, mit etwas Wasser befeuchtetem, (damit die entstehenden Wasserdämpfe die atmosphärische Luft austreiben) *chlorsauren Kali*, in einer, wegen des plötzlichen Aufblähens 10mal so weiten, Glasretorte, welche mittelst einer gekrümmten, mit ihr in luftdichter Verbindung stehenden Röhre das entwickelte Gas unter den Trichter der pneumatischen Quecksilberwanne leitet, über dieser, in dem vorher mit Quecksilber gefüllten und darüber gestürzten Gefässe, 0,39 vom Gewichte des verwendeten chlorsauren Kali's, ganz reines Oxygengas; in der Retorte bleibt das Chlor mit dem Kalium, zu Kaliumchlorid verbunden, als Rückstand. *b)* Wenn man *Quecksilberoxyd* in einer, mit Lehm und Kuhhaaren beschlagenen, Glasretorte, die mit ihrem gekrümmten, zweckmässig angekitteten Vorstosse unter den Trichter der pneumatischen Wasserwanne reicht, über welche ein mit Wasser gefülltes Gefäss gestürzt ist, allmälig bis zum Rothglühen des Retortenbodens erhitzet, so entwickelt sich, nachdem die atmosphärische Luft des Apparates entwichen ist, ziemlich reines Oxygengas, welches 0,07 vom Gewichte des angewendeten Quecksilberperoxydes beträgt; zugleich destillirt reines Quecksilber über. *c)* Am gewöhnlichsten bedient man sich des *krystal-*

Digitized by Google

linischen Braunsteines, welcher, wenn er einen grauen Strich hat und ein graues Pulver gibt, *Manganhyperoxyd* ist und 0,12, wenn er einen braunen Strich hat und ein braunes Pulver gibt, *Manganhyperoxydul-Hydrat* ist und 00,3 Oxygengas durch Glühen liefert, welches aber häufig, meistens im Anfange, durch kohlensaures Gas verunreiniget zu seyn pflegt, indem der Braunstein, besonders der dichte, nicht selten Kohle in reichlichem Masse enthält, oder wol auch mit kohlensaurem Kalk oder Eisen gemengt vorkommt. Werden aber reine krystallisirte Stücke von Manganhyperoxyd gewählt, werden sie fein gepulvert mit kalter verdünnter Salzsäure einige Zeit umgerührt, dann ausgewaschen, getrocknet und in einer beschlagenen gläsernen oder irdenen (die jedoch meist poros ist) oder am besten eisernen Retorte, Bombe, oder auch in einem an dem einen Ende zugeschweissten Flintenlaufe durch längere Zeit heftig geglüht; so erhält man das durch eine gekrümmte, luftdicht eingepasste, eiserne Röhre unter den Trichter geleitete Gas, über der pneumatischen, mit Kalkmilch, welche das kohlensaure Gas absorbiret, gefüllten, Wanne, als ein reineres Oxygengas. Findet trotz eines verstärkten Hitzgrades keine Gasentwicklung mehr Statt, so ist die Operation beendiget und in dem Gefässe, in welchem der Braunstein geglüht wurde, bleibt ein braunes Pulver zurück, ein Gemenge von Manganoxydul mit Manganoxyd. *d)* Erhitzt man ein Gemenge von *Braunstein* mit gleichviel *englischer Schwefelsäure* in einer gläsernen mit einem gekrümmten Vorstosse versehenen Retorte bis zum Sieden, und fängt man das Gas über Wasser wie vorhin auf; so sollte man aus dem Manganhyperoxyd 0,18, aus dem Hyperoxydulhydrat 00,9 Oxygengas erhalten; allein man erhält in der Regel weniger als durch die vorhergehende Methode, weil eine gewisse Menge Braunstein in der Retorte unzerlegt zurückbleibt. *e)* Das unreinste, besonders gegen das Ende des Processes mit viel Stickgas gemengte, Oxygengas entwickelt sich beim *Glühen des Salpeters* in gläsernen oder eisernen Gefässen. *f)* Wenn man eine Flasche mit *frisch abgeschnitte-*

Digitized by Google

nen grünen Theilen solcher *Pflanzen*, welche in diesem Zustande noch lange fortleben können, also vorzüglich von Fettpflanzen, z. B. *Agave, Cactus*, Hauslauch u. dgl. füllt, dann *Flusswasser* darauf giesst, und die Flasche umgekehrt, mit dem Halse im Wasser stehend, *dem Sonnenlichte aussetzt*, so bedecken sich die Pflanzentheile bald mit unzähligen Gasbläschen, welche sich nach und nach oben in der Flasche sammeln, das Wasser verdrängen, und sich als Oxygengas zeigen. Das Oxygengas, so wie alle übrigen Gasarten, muss von den beigemengten Wasserdämpfen, wenn es ganz rein seyn soll, durch frisch geschmolzenes und warm gepulvertes Calciumchlorid, über welchem man es stehen lässt, befreit werden.

Die Reinheit des Oxygengases wird geprüft, durch Verbrennen von 1 Volum desselben mit 2 Volum reinen Hydrogengas, wodurch nichts als Wasser entstehen darf; bleibt ein Gas übrig oder wird ein solches nach dem Abkühlen vom Wasser absorbirt, so ist das Oxygen nicht rein.

74. Das reine Oxygengas ist ein permanent-elastisches, farb-, geruch- und geschmackloses, unsichtbares durchsichtiges Gas; es bricht das Licht unter allen bisher bekannten durchsichtigen Stoffen am wenigsten, indem seine brechende Kraft 0,86161 beträgt, wenn die der atm. Luft = 1,00000 ist. Auch die Wärmecapacität desselben ist, sowol bei gleichen Gewichten, als bei gleichen Raumtheilen, geringer, als jene der atm. Luft. Wird es in einem hohlen gläsernen Zylinder schnell und stark zusammengedrückt, so erhitzt es sich und leuchtet mehr, als jede andere Gasart. Sein spec. Gewicht verhält sich zu jenem der atm. Luft wie 1,1026 : 1,0000, das absolute Gewicht 1 Liters ist bei 0° C. und 28″ Luftdruck 1,4323 Gramm. 100 Mass Wasser können bei 18° C. und bei 28″ Luftdruck 5,6 Mass Oxygengas auflösen, lassen es aber beim Sieden ganz und beim Gefrieren grösstentheils wieder fahren, übrigens kann man durch besondere Verfahrungsweise das Wasser mit einem gleichen Antheile Oxygen, als es in seiner Zusammensetzung enthält, verbinden, wodurch das *oxygenirte Wasser, das Wasserstoffhyper-*

Digitized by Google

oxyd gebildet wird. Dieser zweite Antheil O. trennt sich aber sehr leicht und mit Feuerscheidung vom Wasser. Es ist unter allen Substanzen allein fähig die Vegetation und das Athmen der Thiere und Menschen zu unterhalten. Dennoch wirkt es, wenn es rein in grösserer Menge oder lange eingeathmet wird, nachtheilig, reizend auf die Respirationsorgane und kann selbst Entzündung derselben verursachen. — Abgesehen von der wichtigen Rolle, die das Oxygengas der atm. Luft bei der Vegetation und Respiration spielt, dient das reine, als Wiederbelebungsmittel bei Scheintodten und als erregendes Arzneimittel in Lungenkrankheiten, wiewol nach neueren Erfahrungen diese Anwendungsarten sehr einzuschränken sind; im Wasser aufgelöst ist es ein Magen und Nerven stärkendes Mittel, im oxygenirten Wasser wirkt es eigenthümlich und stark zusammenziehend reizend; vom grössten Interesse ist es aber durch seine Verbindungen mit andern Stoffen.

75. Das O. ist mit allen übrigen einfachen Stoffen verbindbar, das, noch nicht isolirt dargestellte, Fluor ausgenommen. Viele derselben haben zu dem O. die grösste Verwandtschaft, und dieses zeigt im Allgemeinen stärkere Affinität gegen die elektro-positiveren Körper, als gegen die elektro-negativeren, jedoch nicht immer, z. B. zum Kohlenstoff hat es eine nähere Verwandtschaft als zu den Metallen, wiewol jener negativer ist, als diese. — Die *Verbindung des O.* erfolgt nicht immer bei blosser Berührung mit den übrigen Stoffen, meistens *muss* sie *erst durch Wärme, Licht, Elektricität, Zusammendrückung* oder *Ausdehnung*, oder durch *die Gegenwart eines festen Körpers in einem besonderen Zustande* (fein vertheilte Metalle besonders Platinschwamm) veranlasst und manchesmal, wenn die Verwandtschaft nicht kräftig genug oder die Berührung der Stoffe mit O. nicht hinreichend gross ist, *auch durch den fortgesetzten Einfluss derselben fortwährend unterstützt werden.* Dann sind aber die Verbindungsacte meistens von sehr lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung begleitet. Vermöge seiner starken Verwandtschaft zu den meisten Stoffen bedarf das O. unter allen Körpern der

Digitized by Google

eben genannten Unterstützungsmittel zur schnellen und vollständigen Verbindung verhältnissmässig am seltensten und in viel geringerem Grade; das damit erscheinende Feuer wird also am kräftigsten durch dasselbe unterhalten, und das O. ist mithin der *vorzüglichste Zündkörper*. Als Gemengtheil der atm. Luft unterhält es alle in derselben vor sich gehenden Verbrennungen, und ist folglich auch der *gewöhnliche feuernährende Stoff*. Das sich bei der raschen Verbindung des O. mit andern Stoffen einstellende Feuer ist nach dem Aggregatzustande dieser Stoffe verschieden. Es erscheint entweder als ein Glühen oder als Flamme; starre oder tropfbar-flüssige Körper werden nicht selten durch die entzündende oder während der Verbindung entbundene Wärme oder durch vorläufige chem. Verbindungen in Dampf oder Gas verwandelt, und dadurch flammend. Das langsame Verbrennen eines Körpers mit O. findet dann Statt, wenn die zur raschen Vereinigung nöthigen Bedingungen grösstentheils mangeln. Wenn also die Verwandtschaftsintensität nicht gross, oder die Berührungspuncte nicht vielfältig genug sind, oder wenn die gewisse zur Entzündung nothwendige höhere Temperatur, oder die zum raschen Verbrennen erforderlichen Unterstützungsmittel überhaupt fehlen, oder während dem Verbrennen vermindert oder völlig entfernt werden, oder wenn die dabei entbundene Hitze schnell abgeleitet wird; so erfolgt bisweilen eine langsame licht- oder wärmelose Verbindung.

So ist der Vereinigungsact elastischer Flüssigkeiten mit O. bei dem gewöhnlichen oder geringeren Luftdrucke, bei dem Mangel der zur Entzündung nöthigen höheren Temperatur oder bei grosser Wärmeleitungsfähigkeit der umgebenden Körper unsichtbar, aber manchmal so heiss, dass starre Körper darin glühend werden; so ist bei der langsamen Verbindung des Phosphor's mit O. viel Licht, aber fast keine Wärme zu bemerken. So scheint es auch ein bloss erwärmendes und ein bloss leuchtendes Athmen zu geben. Das erstere bei Menschen, allen Säugethieren, Vögeln u. s. f. Das zweite bei vielen Insecten und Würmern. — Folgende Verbrennungserscheinungen dienen als charakteristische Merkmale des Oxygengases. Ein glimmender Holzspan entflammt sich darin sogleich und

Digitized by Google

brennt mit besonderem Glanze; glühende Kohle verbrennt darin mit lebhaftem blaulich weissem Lichte und unter Funkensprühen; schmelzender Schwefel entzündet sich darin und brennt ruhig mit sehr schöner blauer Flamme; Phosphor verbrennt äusserst lebhaft und mit dem blendendsten Lichte; metallisches Eisen oder Stahl (eine Uhrfeder, an welche ein Stückchen angezündeter Feuerschwamm befestiget ist) wird in demselben sogleich weissglühend und schmilzt, indem es nach allen Richtungen Funken sprühet. Das Oxygengas verbrennt in Berührung mit der atmosphärischen Luft nicht.

Der Verbindungsvorgang des O. mit andern Körpern heisst die *Oxygenation, Oxygenirung;* insbesondere *Säuerung,* wenn die entstehende Verbindung saurer Natur ist, *Oxydirung, Oxydation,* wenn ihr diese Beschaffenheit fehlt. Das O. ist der *oxygenirende,* oder in Rücksicht auf die Feuererscheinung bei der Verbindung der *comburirende verbrennende,* der mit ihm verbindbare Stoff der *oxygenirbare,* und zwar beziehungsweise entweder der *säuerbare* oder *oxydirbare,* oder auch *brennbare combustible Körper.* Die Trennung des O. von einem andern Stoffe, welche öfter mit Feuerentwicklung und Verpuffung erfolgt (diese Erscheinungen werden selbst bei jener Scheidung beobachtet, die ohne einer neuen ponderablen Verbindung geschieht), heisst die *Desoxygenation, Entsäuerung, Desoxydation, Reduction.*

76. Durch die genauesten, zuerst von Lavoisier angestellten, Versuche ist erwiesen, dass sich bei der mit Feuererscheinung vor sich gehenden Verbindung *alles Wägbare im Oxygengas mit allem Wägbaren des brennbaren Stoffes vereiniget,* dass folglich der durch die Verbrennung entstehende Körper genau so viel wiegt, als das verzehrte O. und der verzehrte brennbare Körper zusammengenommen. Dadurch ist die Lehre Stahl's, nach welcher angenommen wurde, jeder brennbare Körper bestehe aus einem wägbaren eigenthümlichen, allen Stoffen gemeinschaftlichen, *Principe der Brennbarkeit,* dem *Phlogiston,* und einer sauren oder erdigen Substanz, welche bei der Verbrennung zurückbleibt und den verbrannten Körper darstellt, während das Phlogiston als Feuer erscheint und entweicht,

Digitized by Google

widerlegt. Denn wäre sie richtig, so müsste der verbrannte Stoff weniger wiegen, als der zur Verbrennung verwendete, weil der Brennstoff, der Gewicht hat, davongeht.

Die Feuerentwicklung bei den Verbindungen und Trennungen des O. kann bis jetzt nur unvollständig auf die bereits erwähnte verschiedene Weise erklärt werden.

77. Die Verbindungen des O. erfolgen überdiess immer in *sehr bestimmten quantitativen Verhältnissen.* Mit einigen Stoffen verbindet es sich nur in einem einzigen unveränderlichen Verhältnisse, mit den meisten übrigen zwar in mehreren Verhältnissen, doch nur so, dass die grösseren Verhältnisse Vielfache von seinem kleinsten Verhältnisse mit einer ganzen oder nur selten mit einer gebrochenen Zahl sind, und dass mithin der, mit ihm sich verbindende, Stoff mehrere besimmte *Oxydationsstufen* hat. Bisweilen richten sich die Oxydationsstufen nach der Dauer der Verbindung so, dass die Producte des langsamen Verbrennens bei vielen Substanzen von jenen der raschen Verbindung ganz verschieden sind. Hat sich ein Stoff schon mit einem oder mehreren Mischungsgewichten O. vereiniget, so entwickelt er bei der Aufnahme von noch mehr O. weniger Feuer, oder dieses ist nicht sichtbar. Auf solche Weise bildet das O. ungefähr 112 *unorganische Verbindungen.* Davon sind 28 *Säuren.* Darunter sind einige Verbindungen eines Stoffes mit verschiedenen M. Gew. von O. und die an O. reichere ist immer stärker, als die an O. ärmere Säure; man unterscheidet letztere durch das Anhängsel »*ig*« oder »*icht*«. Die übrigen Verbindungen sind nicht saurer Natur, sind *Oxyde.* Diese bilden entweder *Salzgrundlagen,* oder die Eigenschaft, mit Säuren Salze darstellen zu können, fehlt ihnen, sie sind *keine Salzbasen.* Erstere sind 6 *Alkalien,* 8 *Erden* und 36 *schwere Metalloxyde.* Unter diesen salzfähigen schweren Metalloxyden sind nicht selten Verbindungen eines Stoffes in 2 Oxydationsstufen zu finden, die an O. ärmere heisst dann *Oxydul, Protoxyd,* während die an O. reichere *Oxyd, Deutoxyd* oder *Peroxyd* genannt wird und sich sogar mitunter

Digitized by Google

wie eine Säure verhält. Die *nicht salzfähigen Oxyde* sind entweder solche, welche zu wenig O. enthalten, um sich verbinden zu können, sie verwandeln sich bei Aufnahme von mehr O. in eine Salzbase oder in eine Säure, und heissen *Suboxyde;* es sind ungefähr 20 bekannt; oder sie sind solche Oxyde, welche keine Verbindung eingehen, weil sie zu viel O. enthalten, um noch Salzbasen, und zu wenig O. um Säuren darstellen zu können; durch Verlust von O. werden sie zu Salzbasen und durch Aufnahme von mehr O. werden einige zu Säuren, sie heissen *Hyperoxyde;* man zählt 13. Davon heissen einige *Hyperoxydule,* weil sie weniger O. als eine höhere nicht salzfähige Verbindungsstufe desselben Stoffes enthalten. Eine von allen diesen Oxyden abweichende ganz für sich allein stehende Verbindung ist das Wasser, sie wird daher bisweilen *Oxydoid* genannt.

Hydrogen, *Hydrogenium* $H = 0{,}6239$.

78. *Wasser erzeugender Stoff, Wasserstoff,* in so fern er als Gas erscheint, *Wasserstoffgas, brennbare Luft, Hydrogengas (gas hydrogenium).*

Die sich in Bergwerken und beim Auflösen einiger Metalle in, mit Wasser verdünnten, Säuren entwickelnde brennbare Luft, war schon früher bekannt; Cavendish und Watt zeigten 1781, dass durch ihre Verbindung mit O. Wasser entsteht; Lavoisier stellte sie 1783 durch die Zerlegung des Wassers mit glühendem Eisen reiner dar, und nannte sie Hydrogengas. Ausser der unmerklich kleinen Menge Hydrogengas, welche vielleicht die Atmosphäre enthält, und welche sich an manchen Orten durch chemische, auf der Oberfläche der Erde oder in der atm. Luft vor sich gehende, Naturprocesse entwickelt, biethet uns die Natur dasselbe nur in mancherlei Verbindungen mit andern Stoffen dar. In der grössten Menge ist es im Wasser enthalten, von dem es 0,11 ausmacht, sparsamer und gasförmig trifft man es in Verbindung mit Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, in Kohlenbergwerken, in (Gasbrunnen) Quellbrunnen, über und in den Schwefelquellen,

Digitized by Google

über Sümpfen u. s. f.; in starrem Zustande mit Stickstoff und Säuren in den Ammoniaksalzen; es bildet endlich einen Hauptbestandtheil aller eigenthümlichen organischen Substanzen.

79. Das Hydrogengas wird *immer durch Zersetzung des Wassers* bereitet. Man erhält es *am reinsten* mittelst der galvanischen Elektricität. Man leitet zu diesem Behufe Platin- oder Golddrähte von den Polen einer Volta'schen Säule in ausgekochtes und dadurch luftfrei gemachtes Wasser und nähert ihre Enden darin bis auf einige Linien. Sogleich steigen vom — Poldrahte Hydrogenbläschen, vom + Poldrahte Oxygenbläschen auf, die man mit Hülfe eines zweckmässigen Apparates, z. B. mit dem vom Freiherrn v. Jacquin, abgesondert auffangen kann. Nimmt man statt der Gold- oder Platindrähte, Drähte von Eisen, Zink oder Messing, so erhält man bloss Hydrogengas, indem das Oxygen diese Drähte oxydirt. Fuchs stürzt einen Platintiegel in, mit destillirtem Wasser verdünnter, Salzsäure um, und legt auf seinen Boden eine Zinkplatte, wobei sich viel, und wenn das Wasser frisch ausgekocht war, auch sehr reines Hydrogengas im Tiegel ansammelt. *Weniger rein* ist das durch Zersetzung des Wassers mit Kaliumamalgam bereitete; *noch minder rein*, wenn man Wasserdämpfe durch glühendes Eisen zerlegt; *am unreinsten* ist aber das, durch Auflösen von Eisen oder Zink in $1\frac{1}{2}$ Th. conc. Schwefels., die zuvor mit der achtfachen Wassermenge verdünnt ist, oder in 2 Th. mit 4 Th. Wasser verdünnter Salzsäure, gewonnene Hydrogengas.

In diesem Falle ist es nemlich mit Kohlenwasserstoffgas und einem stinkenden Öle oder mit Arsenikwasserstoffgas verunreiniget. Das Öl kann man durch Waschen mit Weingeist an diesen binden, und durch Zusatz von Wasser vom Weingeist wieder trennen; auch durch feuchte Kohle oder durch wässriges Kali wird das Öl entfernt. Die atm. Luft, mit welcher das Hydrogengas gewöhnlich verunreiniget ist, lässt sich nur zum Theil davon trennen, das Stickgas bleibt immer zurück, das Oxygengas lässt sich aber auf Kosten von etwas Hydrogengas mittelst Platinschwamm beseitigen.

80. Das Hydrogengas ist durchsichtig, ungefärbt, permanent, — elastisch, besitzt unter allen Gasarten das grösse-

Digitized by Google

te Strahlenbrechungsvermögen, welches sich zu jenem der atm. Luft wie 0,61436 : 1,00000 verhält, ist der leichteste Körper, indem sein spec. Gewicht nur = 0,0688 beträgt; ein Liter wiegt bei 0° und 28″ B. 0,0894 Gramm, ein Wiener Kubikzoll wiegt 0,02245 W. Gran, es ist geschmacklos und riecht auch nur, wenn es unrein ist; zur Unterhaltung des Verbrennens, der Vegetation und des Athmens ist es untauglich, aber nicht giftig, indem es keine nachtheilige Wirkung auf die Respirationsorgane äussert und in reinem Zustande mit Oxygen gemengt, ohne Nachtheil geathmet werden kann. Es ist ein ausgezeichnet brennbarer Stoff, bei 28″ B. ist es jedoch nur durch Annäherung eines flammenden Körpers oder durch den elektrischen Funken entzündbar und brennt mit einer bei Tage nicht recht sichtbaren Flamme, die aber einen ungemein grossen Hitzgrad hat. Ist es unrein, so ist die sichtbarere Flamme blau oder grünlich gefärbt. Hundert Raumtheile Wasser nehmen bei 0° und 28″ B. nur 4,65 Raumtheile Hydrogengas auf, man soll aber durch besondere Verfahrungsarten einen gleichen Antheil Hydrogen, als das Wasser enthält, mit demselben verbinden können, wodurch das *Hydrogensuboxyd* gebildet würde. — Dem Meteorologen ist das Hydrogengas als eudiometrische Substanz und durch seine 14mal grössere Leichtigkeit, als die atm. Luft, zum Beschiffen der Atm. mittelst Luftbällen; dem Chemiker als vorzüglichstes Brennmaterial und als Zerlegungsmittel vieler oxydirter Körper; dem Arzte und im gemeinen Leben ist es in seinen Verbindungen ausserordentlich nützlich und selbst unentbehrlich; der behutsame Bergmann verdankt endlich seiner (durch Benutzung der Eigenschaft des Hydrogengases, von glühenden Körpern nicht entzündet zu werden, und derjenigen der Flamme, durch feine Drahtgewebe nicht hindurchzuschlagen, erfundenen) *Grubenlaterne* die Erhaltung seines Lebens und beides dem unsterblichen H. Davy.

81. Das Hydrogen hat weder eine so ausgebreitete noch so starke Verwandtschaft gegen die übrigen Stoffe, wie das Oxygen; die stärkste Affinität hat es zu diesem

Digitized by Google

und dem Chlor, den beiden elektro-negativsten Stoffen, bei diesen Verbindungen erscheint auch Feuer. Ist Hydrogengas mit Oxygengas in dem zur Wasserbildung, und mit Chlorgas in dem zur Salzsäureerzeugung nöthigen Raumverhältniss gemengt, so verbrennt es mit diesen Stoffen im Momente des Anzündens plötzlich und mit einem grossen Knalle, daher auch ein solches Gemenge *Knallluft* heisst. Der Knall ist grösser, die Verbindung rascher, je reiner die beiden Gase und je richtiger das quantitative Verhältniss ist; geringer, wenn sie verdünnt, mit andern elastisch-flüssigen Stoffen gemengt oder gemischt sind. Seine unorganischen Verbindungen mit andern Stoffen, die ebenfalls in bestimmten Verhältnissen erfolgen, sind auch nicht so mannigfaltig, wie die des O. Mit einigen Körpern bildet es Säuren, *Wasserstoffsäuren hydracida* genannt; man kennt bis jetzt 15, worunter 14 Verbindungen des Hydrogen mit nicht metallischen Stoffen sind, nur eine hat ein metallisches Radical, die Hydrotellursäure, einige von ihnen sind Verbindungen desselben Radicals mit Hydrogen in 2 Verbindungsstufen, und die an Hydrogen reichere ist stärker als die an Hydrogen ärmere, diese wird durch das Anhängsel „*ig*" unterschieden; mit Stickstoff ein Alkali; mit den übrigen Stoffen liefert es Körper, die als solche, nicht salzfähig sind und überhaupt sich nur selten verbinden lassen. Es wird aber von vielen Chemikern bezweifelt, dass das Hydrogen in den Verbindungen die bildende Rolle hat.

Wasser, *Aqua*, Aq. s. $\dot{H}O$ s. $\dot{\mathbf{H}}$ = 11,2479 — 11,11 H + 88,89 O.

82. Das *Wasser* kommt nicht allein in allen drei Aggregatformen, sondern auch in allen drei Naturreichen so häufig vor, dass es vielleicht der gemeinste irdische Körper ist. In starrer Form bildet es in den Polargegenden eine ewige, in den gemässigten Zonen eine vorübergehende Eiskruste, und verursachet einen Stillstand der Vegetation, ja selbst des Lebens mancher Thiere. Die Mineralien enthalten eine grosse Menge Wasser in

Digitized by Google

starrer Form. In tropfbarer Form bedeckt das Wasser mehr als zwei Drittheile der Oberfläche der Erde, nemlich als Quell-, Fluss-, Meer-, See- und Mineralwasser, bildet einen Hauptbestandtheil aller organischen Körper und das vorzüglichste Vehikel, wodurch diese ihre Nahrungsstoffe zu sich nehmen und assimiliren. Als Dampf macht das Wasser einen nothwendigen Gemengtheil der Atm. aus.

83. Das Wasser, welches seit Anaximander's Zeiten bis in die letzte Hälfte des vorigen Jahrhunderts für ein Element gehalten wurde, ist aus Hydrogen und Oxygen zusammengesetzt. Es wird gebildet, indem sich das Wägbare eines Raumtheiles Oxygengas mit dem Wägbaren von 2 Raumtheilen Hydrogengas verbindet. Beide Gase lassen sich in diesem Raumverhältnisse bei der gewöhnlichen Temperatur mengen; ihre chemische Verbindung erfolgt erst durch höhere Temperatur durch den elektrischen Funken, durch rasche Zusammendrückung, durch Platin und andere feste Körper in fein vertheiltem Zustande und nach Einigen selbst durch Wasser, rasch oder langsam nach der Verschiedenheit dieser Mittel und der Dichtigkeit des Gasgemenges. Eine grössere Quantität Wasser kann man sich durch langsames Verbrennen eines feinen Stromes Hydrogengas in Oxygengas mit Hülfe des Gasometers mit Platinschwamm, oder des von Lavoisier im Jahre 1790 schon angegebenen, bereiten, und dadurch, so wie durch die Zerlegung des glühenden Kupferoxyds mittelst Hydrogengas kann man zugleich beweisen, dass das entstehende Wasser genau so viel wiegt, wie die verwendeten Körper zusammengenommen. Das auf diese Weise bereitete Wasser enthält aber gewöhnlich Salpetersäure, und in der Natur kommt es nie rein vor. Das in reinen Gefässen, im Freien und erst einige Zeit nach Anfang des Regens oder Schnees aufgefangene Regen- und vorzüglich Schneewasser ist ziemlich rein; zu sehr vielen medizinischen und chemischen Zwecken muss man aber nothwendig vollkommen reines Wasser haben. Die Reinigung geschieht nun durch die Destillation. Wird diese behutsam in reinen, zinner-

Digitized by Google

nen oder derlei kupfernen gut verzinnten Destillirblasen mit einem ähnlichen oder am besten silbernen Helm und Kühlrohr vorgenommen, werden nur 2 Drittheile davon abdestillirt, mit Entfernung des zuerst übergehenden kleinen Theiles, so bleiben die salzigen und erdigen nicht flüchtigen fremden Stoffe in der Blase zurück, und in der kühlgehaltenen Vorlage sammelt sich das *destillirte Wasser*, welches auch das *einfache destillirte Wasser*, *Aqua destillata*, *Aqua destillata simplex* heisst.

Da das Wasser bei seiner Condensation im gläsernen Helme und Kühlrohr leicht etwas Alkali, Kochsalz u. s. w. aus dem Glase auflöst, so sind sie nicht so zweckmässig, und weil das Regen-, Schnee- oder Quellwasser auch flüchtige Stoffe aufgelöst enthält, die mit verdampfen und sich im destillirten Wasser wieder auflösen, so muss dieses durch längeres (wenigstens ½ Stunde) fortgesetztes Auskochen in einem offenen Gefässe, oder durch die Luftpumpe von dem grössten Theil derselben befreit werden. Hält das zur Destillation zu verwendende Brunnenwasser salzsaure Bittererde, so muss diese zuvor durch kohlensaures Kali zerlegt werden, damit das destillirte Wasser nicht mit Salzsäure verunreinigt wird.

84. Reines Wasser ist farb-, geschmack- und geruchlos, durchsichtig; sein Strahlenbrechungsvermögen verhält sich zu jenem der atmosphärischen Luft = 1,7225 : 1,0000; es gesteht bei 0 bis — 10°C. zu Eis und zwar in dreiseitigen Säulen oder in Tafeln; als solches leitet es die Wärme schlecht, die Elektricität nicht und wird durch Reiben elektrisch. Das Eis schmilzt über 0° C., bei 0° R., + 32° F. wieder zu Wasser, und verdünstet in der Luft. Das specifische Gewicht des tropfbaren Wassers wird = 1,000 gesetzt, um damit die specifischen Gewichte aller flüssigen und festen Körper zu vergleichen; ein Würfeldecimeter oder Liter wiegt bei 4,44° C. 1000 Gramme, ein Wienerzoll wiegt 250,6 W. Gran; das specifische Gewicht des Eises ist = 0,900; erst durch Herberts Versuche, im Jahre 1774, weiss man, dass das Wasser einige Elasticität hat, und nach Perkins ist es durch 1 Atmosphäre um 0,000108, durch 320 Atmosphären um 0,035 zusammendrückbar, wobei es, wenn diess schnell geschieht, ein Blitzen zeigt. Es verdunstet in der Luft und zwar um

Digitized by Google

so stärker, je trockner diese ist; bei 28″ B. siedet es bei 100° C., 80° R., 212° F. und nimmt als Dampf den 1700 fachen Raum ein. Der *Gefrier-* und *Siedepunct des Wassers* wird durch die Verbindung mit andern Substanzen beträchtlich verrückt. *Wasserdämpfe* sind leichter als atmosphärische Luft, ihr specifisches Gewicht verhält sich zu dem specifischen Gewichte der Luft wie 0,6235 : 1,0000. Beim Übergange in die tropfbare Form nehmen die Wasserdämpfe oft einen Mittelzustand an, in welchem sie als *Nebel* oder *Wolken* erscheinen und aus kleinen, mit Luft oder Wasserdampf gefüllten Bläschen zu bestehen scheinen. Die Wärmeleitungsfähigkeit und die Wärmecapacität des Wassers ist = 1,0000 angenommen worden, um einen Vergleichungspunct für dieselben Eigenschaften der übrigen Körper zu haben. — Das reine Wasser darf auf kein chemisches Reagens irgend eines andern Körpers eine Gegenwirkung zeigen; daher auch weder mit salpetersaurem Silber, noch mit Kalkwasser, noch mit Hydrothionsäure eine Veränderung wahrnehmen lassen. — Das Wasser, zur Erhaltung der Gesundheit unentbehrlich, findet auch eine sehr häufige Anwendung bei Störung derselben, wobei seine Temperatur, seine Aggregatform und mechanische Einwirkung durch Druck, Stoss u. s. w. von grosser Wirksamkeit sind. So ist es als Eis, als kaltes, warmes oder heisses Wasser und als Wasserdampf in einer Menge von Krankheiten beim innerlichen und äusserlichen Gebrauch von ausgezeichnetem Werthe, eben so ausgebreitet ist seine Anwendung in den Verbindungen mit einfachen und zusammengesetzten Körpern.

85. Wärme und Licht zerlegen das reine Wasser ohne Mitwirkung eines ponderablen Stoffes nicht, wohl aber die Elektricität; die Metalle der Alkalien und das Mangan verbinden sich bei der gewöhnlichen Temperatur, der Kohlenstoff, Zink, Zinn und Eisen in der Glühhitze mit dem O. des Wassers und scheiden das Hydrogen als Gas aus; bei Gegenwart von Säuren erfolgt aber die Zersetzung durch diese Körper und durch Antimon, Wismuth, Kadmium, Kobalt und Nickel schon bei oder unter der

Digitized by Google

Siedhitze. Chlor verbindet sich bei Einwirkung des Lichtes oder in der Glühhitze mit dem Hydrogen und das Oxygengas wird frei. Die Zerlegung des Wassers durch Licht bei Gegenwart anderer Stoffe, scheint zum Theil die Ursache der Oxygengasentwicklung durch die Pflanzen zu seyn. Beide Bestandtheile gehen bei der Zersetzung des Wassers neue Verbindungen ein, wenn Kohlen-, Bor-, Phosphor-, Schwefel-, Selen-, Jod-, Chlor-, Brom- und Fluormetalle auf reines oder säurehältiges Wasser einwirken.

80. Das Wasser verbindet sich mit Chlor, vielen Säuren, Salzbasen und Salzen in *bestimmten Verhältnissen.* Bei diesen Verbindungen findet oft eine bedeutende bis zum Glühen gesteigerte Wärmeentwicklung Statt. Man nennt solche proportionirte Verbindungen *Hydrate im weiteren Sinne. Hydrate im engeren Sinne sind* Verbindungen dieser Stoffe mit der kleinsten bestimmten Menge Wasser, sie sind alle mit Ausnahme einiger Hydrate von Säuren starr und halten das Wasser so fest, dass es sich oft nur durch fremde Verwandtschaftskräfte trennen lässt. Sind die Hydrate im engern Sinne im Stande noch eine höhere krystallinische Verbindungsstufe mit Wasser einzugehen, so unterscheidet man das *Hydratwasser* von dem *Krystallwasser*, welches letztere übrigens durch keine so innige Verwandtschaft gebunden ist und nach Umständen bald in einem grösseren, bald in einem kleineren bestimmten Verhältnisse von den Körpern aufgenommen wird, und dadurch ihre Krystallgestalt abändert. Das Krystallwasser kann durch eine gewisse höhere Temperatur von den Körpern getrennt werden. Bei rascher Erhitzung zerfliessen sie, sie kommen in *wässrigen Fluss*, dann verdampft das Wasser, und wenn der Körper zähe ist, so wird er zu einer schwammigen Masse aufgebläht, endlich geräth er nicht selten bei bis zum Glühen gesteigerter Hitze in den *feurigen Fluss*, d. h. er schmelzt. Solche Verbindungen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in mässig trockner Luft ihr Wasser, wenigstens zum Theil verlieren, heissen *verwitternde* oder *fatiscirende*, sie werden dabei undurchsichtig,

Digitized by Google

poros und leicht zerreiblich. Auch durch fremde Verwandtschaftskräfte verlieren die krystallisirten Körper ihr Wasser.

87. Mit den meisten übrigen sowol einfachen als zusammengesetzten Körpern lässt sich das Wasser in *unbestimmten Verhältnissen* chemisch mengen. Diese loseren Verbindungen heissen *wässrige Auflösungen*, wenn der andere Körper früher fest war; *wässrige verdünnte Körper*, wenn der andere für sich auch flüssig ist. So absorbirt, verschluckt das Wasser sämmtliche Gasarten. Sein Absorptionsvermögen steht mit seiner Verwandtschaft zu der Luftart mit dem Drucke der atmosphärischen Luft und der eben vorhandenen Temperatur im genauen und zwar mit ersterer im geraden, mit letzterer im umgekehrten Verhältnisse. Das Wasser kann mehrere Gasarten zugleich verschlucken, jedoch nimmt es weniger auf, als es dem Thermometer- und Barometerstande nach von jeder einzeln aufnehmen könnte. Die Absorption wird durch Bewegung des Wassers beschleunigt, weil die Berührungspuncte vermehrt werden, und ist mit Wärmeentwicklung verbunden, welche mit der Verwandtschaft des Körpers zum Wasser und mit dem Drucke der Luft im Verhältnisse steht, auch nimmt das Wasser durch die Aufnahme an Gewicht und Umfange zu. Durch Verminderung des Luftdruckes, durch Erhöhung der Temperatur, durch andere Gasarten, durch andere, nicht luftförmige mit Wasser verbindbare Körper, durch das Gefrieren und durch besondere mechanische Veranlassungen werden diese Gasverbindungen mit Wasser wieder aufgehoben. Auch diese Trennung findet oft erst nach vorausgegangenem Schütteln mit Temperaturveränderung Statt und ist selten vollständig.

88. Bei der Auflösung oder Verdünnung fester oder tropfbar-flüssiger Körper wird theils Wärme frei, theils wird Wärme verschluckt. Körper, welche aus der Luft das dampfförmige Wasser verdichten und anziehen, um sich darin aufzulösen, sind *zerfliessende*, *deliquescirende*, *hygroscopische* Körper. Diese Zerfliessbarkeit steht mit der Feuchtigkeit und Temperatur der Luft im engen Verhält-

Digitized by Google

nisse. In der Regel nimmt das Wasser jene Körper lieber und in grösserer Menge auf, welche einen oder beide seine Bestandtheile enthalten, und löst daher nur wenige einfache Stoffe auf.

89. *Thierische oder vegetabilische Substanzen,* welche mit dem Wasser längere Zeit in Berührung kommen, saugen dasselbe ein; erweichen sich, einige Theile fangen an, sich loszutrennen, sie *werden macerirt.* Werden sie mit warmem Wasser längere Zeit in Berührung gelassen. oder *digerirt,* so treten diese Wirkungen rascher und vollständiger ein, noch schneller und vollendeter ist der Erfolg, wenn sie mit siedendem Wasser *aufgegossen* werden, durch das *heisse Aufgiessen,* und noch mehr durch *das Kochen,* werden einige nähere Bestandtheile verflüssiget und in flüssiger Form von der Pflanzenfaser geschieden, andere werden aufgelöst, noch andere, im Wasser unlösliche, werden frei und oft mechanisch mit den Dämpfen fortgerissen; so dass, wenn die Maceration, Digestion, Infusion und Decoction eines Pflanzen- oder Thiertheiles kürzere oder längere Zeit fortgesetzt wird, derselbe und das Wasser verschiedene Eigenschaften erhalten, wodurch sie zum Genusse als Nahrungsmittel oder zu andern Verwendungen mehr oder weniger tauglich werden. Zuletzt bleibt gewöhnlich nur die Faser zurück.

90. Diese ausgebreitete Verwandtschaft des Wassers gegen Substanzen aus allen drei Naturreichen ist die Veranlassung, dass es nie rein vorkommt, und im reinen Zustande nie lange aufbewahret werden kann, ohne neue Verbindungen einzugehen. Daher muss das destillirte Wasser in gläsernen oder steingutenen Gefässen mit Glas zugedeckt und mit Papier gut verbunden, an einem kühlen, dunklen, vor alkalischen, sauren und organischen Dünsten geschützten Orte aufbewahret und vor dem Gebrauche geprüft und ausgekocht werden.

91. Nach der Art des Vorkommens in der Natur, den Eigenschaften und der Anwendung des Wassers, unterscheidet man im Allgemeinen, *gemeines Wasser, Mineralwasser* und *Meerwasser.*

Digitized by Google

92. Indem die Wärme durch den Einfluss der Sonnenstrahlen auf die Oberfläche der Erde stets aufgeregt wird, und die Luft eine ihrer Temperatur proportionale Menge Wasserdampf begierig in sich aufnimmt, so muss eine fortwährende Verdunstung Statt finden. Durch die Abkühlung des atmosphärischen Wasserdampfes entstehen anfangs Wolken, bei weiterer Verminderung der Temperatur werden aus diesen, in der atmosphärischen Luft schwebenden, Wasserdampf nach Verschiedenheit der Umstände Thau, Nebel, Reif, Regen, Schnee u. dgl. gebildet. Es ist daher das gesammte irdische Wasser in einer beständigen Veränderung des Ortes und der Form begriffen und zwar so, dass nach einiger Zeit beinahe alles durch die Atmosphäre gewandert ist, und eine Destillation erlitten hat. Daher ist auch dieses *meteorische Wasser das reinste.*

Brandes, der das Regen- und Schneewasser während eines ganzen Jahres gesammelt hat, fand darin überhaupt nur Spuren von fremden Stoffen, und diese in der geringsten Menge im Mai, ihre Quantität vermehrte sich allmälig bis zum Jänner, und wurde wieder geringer bis zum Mai. In jedem Monate wurden 30 Unzen Regenwasser gesammelt und bis zur Trockne abgedampft.

30 Medizinalpfunde eingedampft liefern nach Brandes *nur* 2,75 *Grane* feste Bestandtheile, die aus folgenden Körpern bestanden haben: *Kochsalz, salzsaures Natron am meisten, salzsaures Kali, salzsaure Bittererde, kohlensauren Kalk, schwefelsauren Kalk, kohlensaure Bittererde, schwefelsaure Bittererde, ein Ammoniaksalz, Eisenoxyd, Manganoxyd* und einige nicht näher untersuchte *organische Substanzen.* Brandes berechnete aus diesem Resultate, dass der Regen während eines Jahres im Umkreise seines Wohnortes auf eine Quadratmeile 1,230,166$\frac{2}{3}$ preussische Pfunde Salze herabgeführt habe. Ausser diesen enthält das Regen- und Schneewasser auch flüchtige Bestandtheile, als *atmosphärische Luft, Kohlensäure* und *Salpetersäure* aufgelöst, letztere ist in dem Wasser der Gewitterregen immer vorhanden, an Kalk, Kali oder Ammoniak gebunden, und wird durch die Elektrici-

Digitized by Google

tät aus der atmosphärischen Luft erzeugt. Die genaue Angabe der Menge des gesammten herabfallenden atmosphärischen Wassers ist grossen Schwierigkeiten unterworfen; leichter ist die Bestimmung der herabgekommenen Menge des Regenwassers mittelst zweckmässiger *Ombrometer*. Indessen weiss man aus Erfahrung so viel: dass diese Menge an den nemlichen Orten alle Jahre im Ganzen ziemlich gleich und bedeutend genug ist, um das Entstehen der Quellen und Flüsse daraus zu erklären. Es sammelt sich nemlich in dem Innern der Gebirge, bricht von da wieder zu Tage aus und sucht mit dem, an der schiefen Oberfläche der festen Erde sogleich abgleitenden, atmosphärischen Wasser sodann die tiefsten Stellen derselben auf. Je nach den Bestandtheilen der verschiedenen Erdschichten, die es durchdringt, wird daher das *Quellwasser* verschiedenartige Stoffe auflösen. Fliesst es in einem Gebirge, dessen Hauptbestandtheile Kieselerde und Thonerde sind, z. B. im Granit, Gneiss, Syenit u. s. w., so findet man im Wasser *nur sehr kleine Quantitäten fremder Substanzen*, weil dieses Gebirge sehr wenige im Wasser lösliche Stoffe enthält. Ein solches Quellwasser führt daher gewöhnlich nur von fixen unorganischen Körpern sehr kleine Mengen Kochsalz, dann sehr geringe Spuren der übrigen im Meteorwasser enthaltenen Substanzen nebst einem oder dem andern mineralischen Bestandtheil und ist zu sehr vielen medizinischen und pharmaceutischen Zwecken fast ohne vorherige Destillation zu gebrauchen. Kömmt das *Quellwasser* jedoch *aus dem Kalkgebirge*, so hält es nebst diesen immer auch *mehr* oder weniger *doppelt kohlensauren Kalk* und nicht selten selbst *Gyps* und einige salzsaure erdige Salze aufgelöst. Dieses Wasser heisst *hartes Wasser* und hat folgende Kennzeichen: beim Erhitzen bis zum Sieden (manchmal auch beim blossen Hinstellen an die Luft) bildet es unter Aufsteigen von Luftperlen (kohlensaures Gas) einen weissen Bodensatz (kohlensauren Kalk), Seife wird beim Kochen (und beim Waschen) mit demselben zersetzt (indem sich talg- und ölsaurer Kalk fällt, während kohlensaures und

Digitized by Google

schwefelsaures Natron entstehen und aufgelöst bleiben) kleesaures Kali bringt darin einen weissen Niederschlag von kleesaurem Kalk hervor, und wenn es Gyps enthält, so fällt salpetersaurer Baryt die Schwefelsäure, wobei eine Trübung und ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erscheint, welcher bei Zusatz von Salzsäure nicht wieder verschwindet. Nach Falkener hat 1 Pf. hartes Wasser 5 — 15 Gran, nach Haller *das weiche* höchstens 5 Gran feste Bestandtheile. Man verbessert dieses Wasser durch Zumischung von etwas Pottasche oder Herdasche, wodurch der Kalk abgeschieden wird. Das Wasser der übrigen Gebirgsformationen richtet sich überhaupt in seiner Mischung nach den Bestandtheilen dieser Gebirgsarten und nimmt nicht selten dieselben in so grosser Menge auf, dass es zum Mineralwasser wird. Ausser den fixen Bestandtheilen findet man im Quellwasser auch absorbirte Gase, nemlich *atm. Luft* und *Kohlensäure*. Die atm. Luft des Wassers überhaupt hat eine andere Zusammensetzung, als die der Atm. Sie enthält in 100 Raumtheilen 31 bis 32, 8 Oxygengas und 69 bis 67, 2 Stickgas statt 21 O. und 79 Az. Dieser Unterschied rührt von der grösseren Verwandtschaft des Wassers zum O. her. Die *Menge der Kohlensäure* ist in reinem aus Kiesel und Thonerde haltigem Gebirge kommenden Quellwasser unbedeutend, jedoch hinreichend, um eine ganz schwache Röthung der Lackmustinctur zu bewirken; *in dem harten Wasser* ist sie aber in *beträchtlicher* Quantität enthalten (in 15 Litern bis auf 30,32 Centiliter). Endlich enthält das Quellwasser auch organische Substanzen aufgelöst, deren Beimischung aber zufällig ist. — Das *Bach-* und *Flusswasser* besitzt im Wesentlichen die Zusammensetzung des atmosphärischen und Quellwassers, da es aus beiden gebildet wird. Durch das Strömen der Bäche und Flüsse entweicht häufig die Kohlensäure und der einfach kohlensaure Kalk setzt sich ab, daher enthält derlei Wasser öfter *keinen* oder *nur sehr wenig doppelt kohlensauren Kalk*. Solches Wasser *ist* oft *mechanisch* mit Stoffen *verunreiniget*, die aus dem schlammigen Bette durch die schnelle Strömung mit fort-

Digitized by Google

gerissen werden, und wird seiner Durchsichtigkeit, Klarheit und Farblosigkeit durch diese Beimengungen beraubt; auch können ihm verschiedene andere Umstände z. B. die Nähe von bevölkerten Ortschaften, von Fabriken u. s. w. *mannigfaltige Beimischungen* zuführen.

93. Wasser, welches einen besonderen Geschmack, einen eigenen Geruch, eine ausgezeichnete Farbe oder ein eigenthümliches spec. Gewicht hat, auffallend veränderte Verhältnisse gegen gewisse chemisch einwirkende Körper zeigt, oder besondere Wirkungen auf den menschlichen Organismus hervorzubringen vermag und grösstentheils viele Stoffe aus dem Mineralreiche aufgelöst enthält, heisst *Mineralwasser*. Man unterscheidet *natürliche* und *künstliche*. Die T. der natürlichen Mineralwässer ist verschieden, die meisten sind *kalt* von 0 — 15° R., ihre T. ist aber so wie die der Quellen überhaupt selten unter 8° R.; *die kühlen* von 15 — 20° R. machen den Übergang zu den *Thermen* oder *warmen Mineralwässern*, welche *lau* von 20 — 25° R. oder *warm* von 25 — 30° R. oder *heiss* von 30 — 80° R. genannt werden. Die in den Mineralwässern bis jetzt gefundenen Salze bestehen aus folgenden Basen und Säuren: *Basen: Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd* und *Kupferoxyd*; vorkommende *Säuren* sind: *Schwefelsäure, schweflige Säure, Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Salzsäure, Hydrojodsäure, Hydrobromsäure, Flusssäure und Hydrothionsäure.* Die Mineralwässer enthalten ferner oft nebst der *Kohlensäure*, der *Schwefelwasserstoffsäure* und *schwefligen Säure* noch andere *gasförmige Stoffe* als: *Oxygen* und *Azotgas*, und ausser allen diesen Bestandtheilen sehr häufig *organische Substanzen*, als: *schleimigen Extractivstoff* und *Humusextract, harzigen* und *animalisch-organischen Extractivstoff*, zudem eine *gallertartige Substanz* und *Infusorien*. Diese organischen Substanzen sind die Ursache, dass Mineralwässer beim Abdampfen sich gelblich und die trocknen Rückstände derselben beim weiteren Erhitzen sich schwärzlich färben.

Digitized by Google

94. Nach den in der Mischung vorwaltenden oder medizinisch wichtigsten Bestandtheilen theilt man die Mineralwässer gewöhnlich in *sieben Classen:*

1. *Schwefelwässer*, Mineralwässer, deren Hauptbestandtheil freies Schwefelwasserstoffgas ist.

2. *Säuerlinge*, Sauerbrunnen, Mineralwässer, welche als Hauptbestandtheil freie Kohlensäure enthalten.

3. *Eisenwässer* oder Stahlwässer, Mineralwässer, deren vorwaltender oder besonders wirksamer Bestandtheil kohlensaures Eisenoxydul, manchmal auch schwefelsaures Eisenoxydul ist.

4. *Alkalische Mineralwässer*, die als vorherrschenden Bestandtheil kohlensaures Natron haben.

5. *Bitterwässer;* der vorwaltende Körper ist Bittersalz, schwefelsaure Talkerde.

6. *Glaubersalzwässer*, Mineralwässer, in welchen das Glaubersalz, schwefelsaures Natron, vorwaltet.

7. *Kochsalzwässer;* das überwiegende Kochsalz bedingt den Charakter und die Wirkung des Mineralwassers.

Einige medizinisch sehr wirksame Mineralquellen haben gar keinen ausgezeichneten chemischen Charakter, wie *Pfäfers Gastein*, und scheinen ihre Wirksamkeit daher mehr ihrer Temperatur und der grösseren Verwandtschaft ihres reineren Wassers zu verdanken.

Jede Classe derselben lässt sich nach dem untergeordneten besonderen chemischen oder medizinischen Charakter *in mehrere Ordnungen* eintheilen. Durch die grosse Mannigfaltigkeit der Mischungsverhältnisse der natürlichen Mineralwässer finden aber so viele Übergänge einer Classe in die anderen Statt, dass die Haupt- und Unterabtheilungen *nicht strenge* durchgeführt werden können, und immer einige Willkührlichkeit bemerken lassen.

95. *Die Mineralquellen* kommen fast immer *in Gruppen* vor, entsprechend der Lage und Richtung gewisser Gebirgszüge. Einige Gebirgsarten scheinen zur Bildung von Mineralwässern so wesentlich nothwendig, dass diese nicht ohne jene bestehen und man von den einen auf

Digitized by Google

die andern, und umgekehrt, schliessen kann. Die grösste Verschiedenheit der Mineralquellen wird offenbar durch den Umstand bedingt, ob die *Gebirgsarten*, aus welchen sie entspringen, einer *jüngeren* Zeit angehören, oder ob die Gebirgsformationen aus einer *älteren* Zeit stammen. Während in den ersten nur wenige und nicht sehr bedeutende Heilquellen entspringen, finden sich die gehaltreichsten und kräftigsten in den Zügen älterer, der Flötz-, Ur- und besonders ausgebrannter oder noch thätiger *vulkanischer* Gebirge. Hier erschliesst sich das Innere unserer Erde, und fördert die Erzeugnisse der geheimnissvollen Tiefe zu Tage.

So sind *Teutschlands flache Uferstaaten an der Nord- und Ostsee*, im Allgemeinen, bis auf einige beträchtliche Sool- und Salzquellen, *arm* an Mineralquellen. *Reicher* ist der gebirgige *mittlere* und *südliche Theil*. Die Höhenzüge, welche sich den *Tyroler Alpen* anschliessen, haben *wenig* ausgezeichnete Mineralquellen und *keine heisse*; *Schwaben* hat schon *kräftigere* im rauhen Alp- und westlichen finstern Schwarzwald. An diese reiht sich als *zweite Hauptgruppe der Taunus*. Seine Gebirge sind der Herd sehr *wirksamer Thermen* und berühmter *Säuerlinge*; er hat aber, Weilbach, Nierstein ausgenommen, *keine Schwefelwässer*. Mit dem Taunus wetteifern links des Rheins die Thonschiefer-, Basalt- und Trappgebirge der Eifel, *reich an* erloschenen Vulkanen, *vulkanischen Erzeugnissen* und *kräftigen Heilquellen*, die sich dann an die wasserreichen Ardennen anschliessen. Des rechten Rheinufers Gebirgskette, vom Taunus nördlich den Fluss begleitend, bis an den Westerwald reichend, bildet den Übergang zu einer *dritten Gruppe zahlreicher* und *berühmter* Mineralquellen *zu* der des Teutoburger- und Habichtswaldes, Vogelgebirges, der vulkanischen Basaltkegel des *Rhön*, des *Thüringer Waldes* und *Harzes*. Diese Gruppe, so reich an kalten Eisen- und Schwefelquellen, hat *keine einzige heisse*. Eine *vierte Gruppe*, *im Mittelpuncte Teutschlands*, bildet die *Böhmen* umgürtende Gebirgskette, in ihrem Schosse ist *ein Schatz der kräftigsten Heilquellen*. Heisse und kalte, starke, alkalische Quellen und Eisenwässer in Menge zählend, *entbehrt* es *kräftiger Schwefelquellen*. Im Westen reiht sich diesen an, das pittoreske *Fichtelgebirg*, Herd und Mittelpunct *zahlreicher* meist *eisenhaltiger* Mineralquellen, doch unter diesen *keine* einzige *heisse*. Noch westlicher die *fränkischen Gebirge*, nach Norden das *Erzgebirg* mit seinen *unversiegbaren* Heilquellen, nach Osten das *Rie-*

Digitized by Google

sengebirge die *Sudeten* mit *warmen* Quellen und eisenhaltigen *Säuerlingen*, östlicher noch die *Karpathen reich* an Salzflötzen und Mineralquellen bis in die Walachei und das Ufergebieth des schwarzen Meeres; weiter nach Südosten, die *Oesterreich, Steyermark, Kärnthen* u. s. f. bis in die Niederungen Oberitaliens *durchziehenden Gebirgsketten* mit *vielen Säuerlingen, Eisenwässern, Sool- und Schwefelquellen*, aber *nur wenigen Thermen.*

Mineralquellen, deren Geburtsstätte in auf der Oberfläche der Erde gelegenen Gebirgslagern *neuerer Formation* zu finden ist, die durch Gypslager, Muschelkalk, Steinsalz, Eisenerzlager, Thonschiefer, Alaunschiefer, Stein- und Braunkohlen jüngsten Alters u. dgl. streichen, in flachen Gegenden, Ebenen von Schuttgerölle, angeschwemmtem von Flötzgebirgen mässiger Höhe durchschnittenem Lande, selten über 800′ hoch über dem Meere, vorkommen, halten die nur wenigen gasförmigen, vielen organischen und bald mehr bald weniger fixen Bestandtheile in keiner so innigen Verbindung, wie die andern Mineralquellen; ihre Wassermenge, ihre T., die Qualität der Mischung u. s. w. zeigt sich überhaupt von atm. Einflüssen, Witterung, Jahreszeiten u. dgl. abhängig Ihre chemische Constitution zeigt immer ein ziemlich übereinstimmendes Verhältniss mit den, durch die chemische Analyse der oberflächlichen Gebirgsarten gefundenen, Resultaten, es sind *Gruppen von kalten Eisen-, Schwefel-, Sool-, Bittersalz- und Alaunquellen.*

Mineralquellen, deren Herd tiefer liegt, die *aus dem Ur-, Uebergangs-* und *vulkanischen Gebirge* kommen, also im Granit-Glimmer, Gneiss, Ur- und Übergangskalk u. dgl. in der Nähe von Basalt-, Trapp-, Porphyr-, Grünstein, Grauwacke u. s. f. öfter bis über 2000′ hoch über dem Meeresspiegel entspringen, zeichnen sich durch Mannigfaltigkeit und Innigkeit der chemischen Zusammensetzung, Beständigkeit der T., der Mischungsverhältnisse, Stetigkeit ihrer Erscheinung, Gleichheit der Wassermenge und geringere Abhängigkeit von atmosphärischen Einflüssen aus. Ihre chemische Constitution (die öfter eine von der oberflächlichen Gebirgsart, aus der sie zu Tage kommen, ganz verschiedene ist), hängt von der Verschiedenheit der älteren Gebirgsart, die ihnen als Geburtsstätte dient, von der mit der Tiefe der Erdlager zunehmenden Temperatur, von dem Drucke, der Bewegung und Verwandtschaft des Wassers und von den im Schosse der Erde, durch eindringendes Wasser, Gebirgsart und Wärme, eingeleiteten, sehr wahrscheinlich vulkanisch chemischen, Veränderungen und Processen ab. Solche Mineralquellen sind *die heissen* und *unter den kalten* die an kohlensaurem Gas, an Natron und Eisen *sehr reichen Säuerlinge.*

Digitized by Google

96. Durch die in der neuesten Zeit durch *Geognosie und Chemie* gegebenen wichtigen Aufschlüsse hat auch die Vorstellung von der *Bildungsweise* der Mineralquellen an Klarheit und Einfachheit gewonnen; doch ist man darüber noch nicht völlig übereingekommen, so dass noch zwei Haupt- und mehrere unterzuordnende Ansichten bestehen.

1. Der *empirisch-rationellen Ansicht* zufolge, wird das atmosphärische Wasser von der Oberfläche der Erde beständig angezogen, eingesaugt und in die Tiefe geleitet, es streicht hierbei durch bestimmte Gebirgslager unter nach der Tiefe verschiedenem Drucke und mit verschiedener Schnelligkeit; durch seine ausgebreitete Verwandtschaft nimmt es die in demselben befindlichen auflösbaren Stoffe entweder als solche oder im durch chemische Thätigkeit veränderten Zustande auf, und durch den Druck und die Bewegung werden ihm andere Körper beigemengt; das süsse Wasser wird also durch *Auslaugen* der Gebirgsarten *auf eine physikalisch-chemische Weise* zum Mineralwasser; oder man lässt die Heilquellen, durch, zwischen in die Tiefe gedrungenem Wasser und den Bestandtheilen der Gebirgsarten vor sich gehende, mit Temperaturserhöhung begleitete, gegenseitige Zersetzungsprocesse und gleichsam durch neue Schöpfung bestimmter Mischungsverhältnisse, nach den Gesetzen der Wahlverwandtschaft *auf eine rein chemische Weise*; oder endlich unter Mitwirkung der ursprünglichen und besonderen, wahrscheinlich vulkanischen, Bildungsprocesse der Erdlager, *auf eine geologisch-chemische Art* entstehen.

2. Die *naturphilosophischen Ansichten*, welche, von einem sogenannten höheren Standpuncte aus, durch magnetische, elektrische, galvanische oder ganz besondere Kräfte die chemischen Processe im Innern der Erde bedingen, und den Heilquellen dadurch ganz eigenthümliche Eigenschaften, Fähigkeiten und sogar Geister einhauchen lassen, sind durch Gilbert, Kastner u. A. besonders aber durch Bischof, mit Hülfe schlagender Versuche und Beobachtungen, als unhaltbar dargestellt worden.

Digitized by Google

97. Die *Erklärung der hohen Temperatur* mancher Mineralquellen stützt sich auf ihr Vorkommen bei thätigen oder erloschenen Vulkanen (indem auf und in letzteren öfter eine nach ihrem Verlöschen noch ungemein lange anhaltende Wärmeentwicklung beobachtet wurde); auf ein unverkennbares Wechselverhältniss zwischen vulkanischen Processen im Innern der Erde und den Mineralquellen, zumal zwischen Erdbeben und in vulkanischen Gegenden entspringenden Heilquellen; und auf die unbestreitbare höhere Temperatur in der Tiefe der Erde überhaupt.

98. Die Mineralwässer zerlegen sich häufig in Berührung mit der atmosphärischen Luft. Indem sie ihre gasförmigen Bestandtheile bei dem gewöhnlichen Luftdrucke grösstentheils fahren lassen, ihre höhere Temperatur nach dem Leitungsvermögen der Umgebung bald schneller bald langsamer verlieren, und zur Ruhe gelangen, können auch einige fixe Bestandtheile oder beigemengte Stoffe nicht mehr in demselben Mengenverhältnisse aufgelöst bleiben, oder die Bestandtheile derselben gehen unter den eingetretenen Umständen mit dem O. der Atm. oder unter sich neue Verbindungen ein, die im Wasser unlöslich sind; das Mineralwasser wird trübe, verschiedene Niederschläge sondern sich ab (Badeschlamm). *Ihre Zerlegung* muss aber auch sehr häufig zu verschiedenen Zwecken durch die Kunst unternommen werden. In dieser Hinsicht *berücksichtiget man* gewöhnlich vor Allem *ihre Eigenschaften* und die *Verhältnisse* zum Lichte, zur Wärme, Elektricität, ihre Zersetzbarkeit an der atmosphärischen Luft, die Zersetzungsproducte und nimmt sodann *die qualitative chemische Untersuchung* mittelst der Reagentien und zwar in der Ordnung vor, dass man diejenigen zuerst versucht, welche die Gegenwart der in Mineralquellen überhaupt häufigeren und der, nach den Eigenschaften und dem Verhalten unter den genannten Umständen bereits zu vermuthenden, Hauptbestandtheile derselben anzeigen können, und dass man später diejenigen folgen

Digitized by Google

lässt, welche die Gegenwart seltener Beimischungen auszumitteln im Stande sind. Nach Beendigung dieser Untersuchung schreitet man zur *Bestimmung der quantitativen Verhältnisse* der Bestandtheile, indem eine bestimmte Menge derselben zuerst auf seinen Gasgehalt, auf die Gesammtmasse der fixen Bestandtheile und des Wassers, und sodann auf die Quantität der einzelnen Bestandtheile untersucht wird. Die quantitative Bestimmung der Letzteren geschieht zum Theil durch ihre Berechnung nach den stöchiometrischen Gesetzen. Die Art der Untersuchung und die Bestimmung der quantitativen Mischungsverhältnisse sind nach der Verschiedenheit der Mineralquellen verschieden. Eine genaue Analyse kann nur an den Quellen selbst vorgenommen werden.

99. Das *Meerwasser* besitzt in reinem Zustande, z. B. aus beträchtlichen Tiefen geschöpft, einen bloss salzigen Geschmack, das in der Nähe des Ufers und von der Oberfläche genommene, hat von einem *organischen Extractivstoffe* einen bittern widerlichen Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist bei 17° C. 1,0209 bis 1,0285. Beim Gefrieren scheiden sich die Salze des Meerwassers grösstentheils ab, so dass das Eis nur wenig davon enthält. Die Menge der festen Bestandtheile des Meerwassers beträgt 3 bis 4 Procente, und darunter herrscht das Kochsalz so sehr vor, dass es oft über die Hälfte derselben beträgt. Die einzelnen Bestandtheile sind folgende: *salzsaures Natron* (bis zu $2\frac{2}{3}$ Procent), *salzsaure Bittererde* (viel), *salzsaurer Kalk*, *schwefelsaures Natron* (viel), *Spuren von salzsaurem Kali*, *hydrojodsaurem Kali*, *hydrobromsaurer Talkerde* und *schwefelsaurem Kalk*. Das Wasser des todten Meeres zeigt aber eine viel grössere Menge fester Bestandtheile.

100. Das *stehende Wasser* wird unter dem Einflusse der Wärme, des Lichtes und der El. in Berührung mit der Atm. *zersetzt*, enthält es wie fast immer organische Materien aufgelöst, so *gähret* es, d. h. diese vegetabilischen oder thierischen Substanzen und das Wasser zersetzen sich unter diesen Umständen gegenseitig. Hierher gehöret

Digitized by Google

vorzüglich das *Sumpfwasser*, dann das *See-* und *Meerwasser*, worin so viele Geschöpfe der Pflanzen- und Thierwelt leben, sterben und verwesen, endlich jedes durch längere Zeit der Ruhe überlassene ja *selbst destillirtes Wasser*, wenn es nicht ganz rein von organischen Materien war oder dieselben aus der Atm. oder aus den Gefässen sich zueignet. Das Leben und die Fäulniss der Thiere und Pflanzen im Wasser verbraucht beständig das von denselben absorbirte Oxygengas und so wie das Leben von Landthieren und Pflanzen in ganz wasserfreier atm. Luft nicht bestehen kann, so wirkt ganz luftleeres Wasser tödtend auf die Wasserthiere und Pflanzen. Das Sumpfwasser enthält viel weniger Oxygengas, als das gewöhnliche Wasser.

Faulendes Wasser wird, nach den Beobachtungen von Seefahrern, *oft von selbst wieder trinkbar*, wenn die organische Materie durch die Fäulniss ganz zerstöret worden ist, ihre fixen Rückstände sich zu Boden gesetzt haben, und die darin noch enthaltenen stinkenden Gasarten durch Schütteln in Berührung mit der atm. Luft entfernt worden sind. — Schneller kann man *faulendes Wasser verbessern*, wenn man es mit Auflösungen hoch oxydirter Metallsalze versetzet, z. B. mit rothem Eisenvitriol (5 Tropfen seiner gesättigten Auflösung auf 1 Pf. Wasser). Dadurch werden einige der bei der Fäulniss thätigen Stoffe höher oxydirt, oft im Wasser unlöslich und abgesetzt; die übrigen ausser Thätigkeit gesetzten Stoffe folgen nach, oder entweichen in Gasgestalt; das Wasser wird wieder klar und trinkbar. Der Zusatz einer so geringen Menge Schwefelsäure oder salpetersauren Silbers, dass sie durch den Geschmack nicht wahrgenommen werden, dann nach Serrürier, eines Quentchens Kalk auf 1 Kubikfuss Wasser schützet dasselbe Jahrelang vor dem Verderben. Am meisten hat aber die vegetabilische und thierische Kohle ihre wohlthätige Eigenschaft, Wasser, sowol vor dem Verderben zu schützen, als bereits verdorbenes wieder zu verbessern und trinkbar zu machen bewähret. Vorzüglich wirksam in letzterer Hinsicht ist die Kohle, wenn man ver-

Digitized by Google

dorbenes Wasser zwingt durch mehrere abwechselnde Schichten von Sand und Kohle aufwärts steigend sich zu filtriren.

Stickstoff, *Nitrogenium* $N = 8{,}8518$.

101. *Salpeterstoff, Azot-, Stickgas, Stickstoffgas, Salpeterstoffgas (Azotum, Gas nitrogenium).* Man wusste zwar schon lange, dass die atmosphärische Luft durch das Verbrennen und Athmen verdorben, und zur Fortsetzung dieser Processe untauglich werde, aber Dr. Rutherford in Edinburg schied 1772 zuerst eine von der Kohlensäure verschiedene unathembare Luftart aus der Atm. ab, und Scheele und Lavoisier zeigten 1774—1775, dass die atmosphärische Luft ein grösstentheils aus Oxygen- und Stickgas bestehendes Gemenge sei.

Der Stickstoff kommt in der Natur ungemein häufig vor. Er macht dem Gewichte nach fast $\frac{3}{4}$ unserer Atmosphäre aus, welches beiläufig 71,700 Billionen W. Zentner beträgt; ferner findet er sich in den salpetersauren und Ammoniaksalzen, dann ist er ein Bestandtheil vieler Pflanzen, besonders aus der sogenannten zweiten Boerhave'schen Classe, und trägt wesentlich zur Bildung aller thierischen Materien bei, selbst als Gas kömmt er in den Schwimmblasen der Fische und anderen Höhlen der Thiere vor.

102. Man bereitet das Stickgas *gewöhnlich aus der atmosphärischen Luft.* Man verbrennt unter einer Glasglocke, welche 40 K. Zolle Luft fasst, 4 bis 5 Gran angezündeten mittelst eines Stückes Kork in einem Schälchen auf dem Abschliessungswasser schwimmenden Phosphor, und entfernt so das O.; das Wasser verschluckt begierig die Producte der Verbrennung; durch Kalkwasser wird das zurückbleibende Gas von der Kohlensäure und durch Calciumchlorid von den Wasserdämpfen gereiniget. Man entziehet der atmosphärischen Luft das Oxygengas auch durch Verbrennen mit Hydrogengas, durch feuchte Schwefelalkalien, durch ein feuchtes Gemenge aus Eisenfeile und Schwefel, durch Schütteln mit Bleiamalgam, durch

Digitized by Google

feuchte Kohle, überhaupt durch solche Substanzen, die mit dem O. keine gasförmige Verbindung eingehen. Man kann aber das Nitrogengas auch durch Zerlegung von 2 Gth. Salpeter mit 1 Gth. Salmiak und Auffangen des Gases über Kalilösung; oder durch Zersetzung wässrigen überschüssigen Ammoniaks mittelst Chlorgas; oder aus dem Fleische der Thiere mit schwacher Salpetersäure bei einer Hitze, die 30° nicht übersteigen darf und Auffangen des Gases über wässriger Eisenvitriol u. dgl. m. bereiten.

103. Man erkennt das Nitrogengas nur dadurch, dass ihm charakteristische Merkmale fehlen. Es ist durchsichtig, farb-, geschmack-, geruchlos, permament elastisch. Seine lichtbrechende Kraft ist 1,03408, und sein specifisches Gewicht 0,976, es bricht also das Licht stärker und ist leichter als die atm. Luft, ein Liter wiegt bei 0° C 28″ B. 1,2675 Gramm; es ist zur Unterhaltung des Athmens, der Vegetation und des Verbrennens untauglich, aber nicht giftig; 100 K. Zoll Wasser nehmen bei 18° R. nur 4,2 K. Zoll Stickgas und nach Dalton noch weniger auf. Der Stickstoff hat zwar keine Anwendung im reinen Zustande, aber als Gemengtheil der atmosphärischen Luft, als Bestandtheil der animalischen und der stärkeren vegetabilischen Nahrungsmittel, vieler Arzneimittel, mancher Gifte und der Mischung des menschlichen Organismus ist er für den Arzt von grossem Interesse.

104. Der Stickstoff zeigt nur *geringe Verwandtschaft* sowol gegen sehr elektro positive Körper, wie Hydrogen, als auch gegen sehr elektro-negative, wie Oxygen, Chlor u. dgl. und seine unorganischen Verbindungen werden grossentheils schon durch geringe Veranlassungen äusserst plötzlich aufgehoben, wobei er in Gasgestalt frei wird und oft *die heftigsten Verpuffungen* bewirkt. Seine geringe Verwandtschaft und leichte Trennbarkeit tragen gewiss zur Erhaltung des constanten Mengungsverhältnisses der atmosphärischen Luft wesentlich bei.

Digitized by Google

Stickstoff und Oxygen.

Atmosphärische Luft.

105. Das wichtige wesentlich aus O. und Stickstoff bestehende Gemenge, welches die Erde allenthalben umgibt, sie wegen seiner Schwere nie verlässt, und durch seine Dichtigkeit, durch seine Elasticität, durch sein Gewicht und die Beschaffenheit seiner Gemengtheile, die mannigfaltigsten Erscheinungen und Wirkungen auf der Oberfläche der Erde hervorbringt und unterhält, heisst *atmosphäriche Luft.* Sie ist beinahe bis zur Unsichtbarkeit durchsichtig und farblos; hat keinen Geschmack und Geruch; ist zur Unterhaltung des Athmens der Vegetation und des Verbrennens nicht allein tauglich, sondern nothwendig. Nach Perkins wäre sie nicht permanent elastisch, indem sie bei einer, 1200 Atm. gleichkommenden, Zusammendrückung eine schöne durchsichtige tropfbare Flüssigkeit darstellen soll. Ihr spec. Gewicht, ihre lichtbrechende Kraft und Wärmecapacität werden = 1000 gesetzt, und dienen zum Vergleichungspunct bei der Bestimmung dieser Eigenschaften der übrigen luftartigen Körper. Ein Liter wiegt bei 0° und 28″ B. 1,2991 Gramm und ein K. Zoll 0,4681 Gramm, die atm. Luft ist daher über 770 mal leichter als Wasser. Die atmosphärische Luft drückt so stark auf die Oberfläche der Erde, dass sie, wenn ihr Gegendruck aufgehoben ist, eine Wassersäule 32 Fuss hoch und eine Quecksilbersäule 28″ hoch emporhebt; nur ist dieser Luftdruck nach der Verschiedenheit der Höhe des Ortes auf der Erde und bei derselben Höhe nach dem Wechsel der Spannkraft der Luft veränderlich. Durch ihn dringt sie entweder selbst, oder tropfbare Flüssigkeiten, (und zwar gegen ihre Schwere) durch sie in solche Räume, die ihrem Drucke keinen gleich starken Gegendruck entgegenzusetzen im Stande sind, so lange ein, bis das Gleichgewicht zwischen beiden hergestellt ist. Bei jenen pharmaceutischen Operationen, wo luftartige Körper zu verschiedenen Zwecken bereitet werden, macht sich daher das Bedürfniss solcher Mittel fühlbar, welche ihr Ein-

Digitized by Google

dringen in die Gefässe und Vorrichtungen verhindern, (sie abschliessen) oder befördern, damit das noch nachtheiligere Eindringen von tropfbaren Flüssigkeiten verhüthet werde. Die pneumatischen Apparate, die Sicherheitsröhren, der Woulfesche Apparat u. dgl. finden darum so häufige Anwendung.

106. Die Alten hielten die atmosphärische Luft für ein Element und für das einzige Gas in der Natur. Alle Versuche seit Scheele und Lavoisier bestätigen, dass die *Hauptgemengtheile* der Luft *Stickstoff* und *O.* sind. Das Verhältniss derselben beträgt in 100 Theilen, dem Raume nach 79 Stickstoff und 21 O., dem Gewichte nach 76,7 Stickstoff und 23,3 O. Dieses Verhältniss, wobei man die geringe Menge der übrigen Gemengtheile übersieht, scheint fast unveränderlich zu seyn, da es sich bis jetzt in allen Jahren, in allen Jahreszeiten, bei allen Winden, bei allen Witterungen, in allen Gegenden der Erde, in allen Höhen der Luft gleich gezeigt hat, bis auf geringe, zwischen 80 und 78 Mass Stickgas gegen 20 bis 22 Mass Oxygengas schwankende Abweichungen, die zum Theil in Beobachtungsfehlern liegen möchten. Die Instrumente, welche man zur chem. Untersuchung der Luft benützt, werden *Eudiometer, Luftgütemesser* genannt; die Trennung geschieht durch solche Körper, welche sich mit dem Oxygengas verbinden, und sind die bei der Bereitung des Stickgases aus der atm. Luft erwähnten Stoffe; sie heissen, in dieser Absicht verwendet, *eudiometrische Substanzen.* Ausser diesen beiden Gasarten enthält die atmosphärische Luft aber *immer Wasserdämpfe, kohlensaures und vielleicht auch Hydrogengas.* — So lange das *Wasser* noch in Luftgestalt in der atmosphärischen Luft schwebt, wird seine Gegenwart durch *Hygrometer* und *hygroscopische Substanzen* oder durch das *Psychrometer* angezeigt. Durch Abkühlung wird es zum Theil zu tropfbarem Wasser, Schnee oder Eis verdichtet, welches vermöge seiner grösseren spec. Schwere, wieder auf die Oberfläche der Erde zurückkehrt. Das Verhältniss des Wassers in der atmosphärischen Luft ist sehr veränderlich, es beträgt von 0,003 bis

Digitized by Google

0,017, also im Durchschnitte ungefähr 0,01 vom Gewichte der ganzen Atmosphäre. Soll die Luft, vom Wasser befreit, ausgetrocknet werden, so lässt man sie in einer mit Quecksilber abgesperrten Glasglocke einige Zeit mit frisch ausgeglühtem Chlor-Calcium in Berührung. — Das *kohlensaure Gas* hat man bisher noch in jeder atmosphärischen Luft, selbst in der vom Montblanc mitgebrachten gefunden, nur über der Ostsee in der Nähe von Doberan fand A. Vogel kaum Spuren davon, ihr Verhältniss ist aber sehr veränderlich. Die Gegenwart des kohlensauren Gases lässt sich am besten mit dem Humboldt'schen *Anthracometer* durch Rütteln der Luft mit Barytwasser bestimmen, wobei sich kohlensaurer Baryt bildet. Humboldt schätzt den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure auf 0,005 bis 0,018. Dalton auf 0,001. Nach Saussure ist sie im Freien sehr unbeträchtlich, etwas grösser im Sommer (wegen der Vegetation) als im Winter und steigt nicht höher als $\frac{1}{1500}$. Sie scheint durch die Verbrennung kohlenstoffhältiger Körper, den Athmungsprocess der Menschen und Thiere, und die Vegetation in der Luft verbreitet zu werden. — Nach Humboldt und Gay-Lussac, welche das *Hydrogengas* in der atm. Luft nicht aufzufinden vermochten, kann dasselbe auf keinen Fall über 0,003 betragen.

107. Endlich kann die atm. Luft noch mehrere *zufällige elastisch-flüssige Nebenbestandtheile* enthalten, z. B. *Kohlenwasserstoffgas* über Sümpfen und in den Kohlenbergwerken, *Schwefelwasserstoffgas* über Schwefelquellen, *salzsaures Gas* am und über dem Meere, den Salzseen (durch Zersetzung von salzsaurer Bittererde entstanden), *ätherische Öldämpfe* über blüthenreichen Gegenden, *Ausdünstungen* von Thieren und Pflanzen, *Miasmen* u. dgl., die letzteren jedoch in so geringer Menge, dass sie die bekannten Wirkungen auf die Sinne und auf den Organismus hervorbringen, ohne aber durch ein chem. Reagens entdeckt worden zu seyn.

108. Man betrachtete anfangs *die atm. Luft* als eine chemische Verbindung von Stickstoff und O., wel-

Digitized by Google

che das Wasser aufgelöst enthalte. Da man sich aber bald überzeugte, dass ihr alle Charaktere einer festen und selbst einer loseren chemischen Verbindung fehlen; so hält man sie mit Recht für *ein Gemenge*, dem auch das Wasser als Dampf gleichfalls nur beigemengt ist. Auf welche Weise aber die Luft beständig dieselbe Zusammensetzung behält, kann bis jetzt nicht genügend erklärt werden.

109. Ungeachtet der geringen Verwandtschaft, die der Stickstoff gegen O. hat, lässt er sich unmittelbar durch den elektrischen Funkenstrom zu einer kleinen, mit Hülfe von Hydrogengas aber zu einer etwas grösseren, Menge Salpetersäure vereinigen, und überhaupt bei thätiger Mitwirkung anderer Verwandtschaften in vier verschiedenen quantitativen Verhältnissen mit demselben verbunden darstellen. Diese Verhältnisse sind dem Gewichte nach folgende: ein Doppelatom. Stickstoff mit 1 Misch. G. O. zu Stickstoffoxydul

" " " 2 " " O. zu Stickstoffoxyd
" " " 3 " " O. zur salpetrigen Säure
" " " 5 " " O. zur Salpetersäure.

In demselben Verhältnisse lassen sich beide Stoffe dem Raume nach vereinigen, und das Misch. G. der Salpetersäure wird überdiess durch ihre Sättigungscapacität, welche 14,77 oder $\frac{1}{5}$ ihres Oxygengehaltes ist, bestätiget. Aus der Salpetersäure, die allein Naturproduct ist, werden die übrigen Verbindungsstufen künstlich erzeugt.

Salpetersäure *(Acidum nitricum)* $\dot{\ddot{N}} = 67{,}7036 - 26{,}149\ N + 73{,}851\ O.$

110. *Salpetergeist (Spiritus nitri acidus), in verdünntem Zustande Scheidewasser (Aqua fortis).* Aus dem schon lange bekannten Salpeter scheint bereits Geber die wässrige Salpetersäure dargestellt zu haben. Nach andern soll sie erst Raymund Lull durch Zerlegung des Salpeters mittelst Thon entdeckt haben; Basilius Valentinus lehrte sie mittelst Eisenvitriol, und Glauber endlich durch Vitriolöl bereiten, wodurch er den nach ihm be-

Digitized by Google

nannten rauchenden Salpetergeist *(Spiritus Nitri fumans Glauberi)* erhielt. Cavendish zeigte zuerst, dass sie aus Stickstoff und O. besteht, Gay-Lussac, Davy und Berzelius erforschten ihre genauen Verbindungsverhältnisse. Die Salpetersäure kommt in der Natur niemals isolirt vor, sondern stets an Salzbasen gebunden, selbst die beim Gewitterregen in der Atm. gebildete ist mit Kalk, Kali oder Ammoniak vereinigt gefunden worden. Sie bildet sich aber überall aus den Gemengtheilen der atm. Luft, wo diese mit feuchten alkalischen Salzbasen in Berührung steht, vorzüglich gern an Orten, wo stickstoffhaltige organische in Fäulniss übergehende Substanzen mit salzfähigen Grundlagen gemengt sich befinden, indem dadurch mehrere salpeters. Salze, als salpeters. Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Bittererde entstehen, welche zusammen den sogenannten *rohen Salpeter* darstellen. Eben so findet sie sich in Pflanzen, z. B. im Tabak, Erdrauch, Boretsch u. dgl.

111. Die *reine concentrirte Salpetersäure (Acidum nitricum concentratum)* wird *nach der österr. Pharm.* aus der concentrirten rauchenden Salpetersäure und diese durch Zersetzung von vier Pfund salpeters. Kali mittelst zwei Pfund concentrirter Schwefelsäure von 1,840 spec. Gewicht, der beiläufig 78 Proc. Säure entsprechen, auf folgende Weise bereitet. Der chemisch reine käufliche, oder der von salzs. Kali durch Krystallisation möglichst gereinigte, getrocknete, grobgestossene Salpeter, wird in einer gläsernen Retorte, mittelst eines bis in den Bauch derselben reichenden horizontalen Trichters mit der Schwefels. übergossen, der Trichter, ohne den Hals der Retorte zu beschmutzen, entfernt, die Retorte auf einen Windofen ins Sandbad gesetzt, und mit dem Woulfeschen Apparat, der aus einem tubulirten Ballon, aus einer dreihälsigen Sicherheitsflasche mit dem Sicherheitsrohre, oder, hat man ein Welther'sches Verbindungsrohr, auch ohne jener aus zwei zweihälsigen Flaschen bestehet. Der Ballon bleibt leer, in die Sicherheitsflasche kommt nur so viel dest. Wasser, als zum Schliessen der

Digitized by Google

Sicherheitsröhre nothwendig ist, in die zwei letzteren aber ein Pfund dest. Wasser. Die Flaschen werden mittelst ungleichschenklicher Röhren verbunden, der Apparat gewöhnlich mit Gyps oder weissem Thon luftdicht verkittet und der Kitt mit Leinwandstreifen, welche mit Eiweiss benetzt und dann mit Kalk bestreut worden sind, oder mittelst umgebundener Blasen befestiget. Nach einigen Stunden hat sich die Schwefelsäure durch den Salpeter durchgesaugt; nun wird anfangs schwach, dann behuthsam und allmälig stärker gefeuert, bis beim Rothglühen des Retortenbodens sich nichts mehr entbindet. Das Feuern erfordert vorzüglich im Anfange der Operation, ehe noch die ganze Masse flüssig ist, um das Überschäumen, und zu Ende, wenn sie zu erstarren anfängt, um das Zerspringen der Retorte zu vermeiden, grosse Aufmerksamkeit. Gut ist es, wenn die Vorlagen und besonders der Ballon eingekühlt werden. War der Salpeter mit salzs. Kali verunreinigt, so kann man die Vorlage während der Operation in dem Momente wechseln, wie das Übergehende die salpeters. Silberlösung nicht mehr trübt, chlorfrei ist. Nach geendigter Operation werden die Vorlagen sogleich abgenommen, damit die in der Retorte zurückbleibende aus der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kali entstandene trockene, poröse, saure schwefels. Kalimasse beim Abkühlen nicht zu viel von den zurücktretenden salpetersauren Dämpfen verschlucke. Der Rückstand in der Retorte, kann zur Bereitung des einfachen schwefels. Kali's verwendet werden. Die Salpeters. wird durch einfache Wahlverwandtschaft ausgeschieden und durch die Wärme verflüchtiget; sie zersetzt sich zum Theil aus Mangel an Wasser durch die Hitze, oft durch die Salzsäure in salpetrige Säure und O.; daher die rothen Dämpfe und mitunter das Blitzen in der Retorte; beide Säuren condensiren sich hierauf mit dem Wasser der Schwefels. im Ballon zu einer röthlich gelben tropfbaren Flüssigkeit, der concentrirten rauchenden Salpetersäure, oder werden durch Absorption des in den Flaschen vorgeschlagenen

Digitized by Google

dest. Wassers in mehr oder weniger verdünnte Salpeters. verwandelt, das O. entweicht.

Die in dem Ballon erhaltene mehr oder weniger dunkelrothgelbe *conc. rauchende Salpeters.* heisst nach *der österr. Ph. concentrirte salpetrige Salpetersäure (Acidum nitrico-nitrosum concentratum),* ist aber eigentlich eine Auflösung von salpetriger Salpeters. in Salpeters., hat höchstens ein spec. Gewicht von 1,602 oder 82 Proc. Säure, und soll wenigstens ein spec. Gewicht von 1,500, dem 79 Proc. Säure entsprechen, haben, sie stosst beständig rothbraune erstickende Dämpfe aus, ist meistens mit Chlor, und manchmal mit Schwefelsäure (wenn der Hals der Retorte beim Einfüllen der Schwefelsäure damit verunreinigt wurde oder durch Überspritzen der Masse) verunreinigt. Gibt die verdünnte Säure mit salpeters. Silberlösung einen weissen käsigen Niederschlag, der sich bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak wieder auflöst, so hält sie Chlor, gibt sie in verdünntem Zustande mit salpeters. Barytlösung einen weissen Niederschlag, so ist sie mit Schwefels. verunreiniget. Von ersterem wird sie durch Rectification über salpetersaurem Silber, von letzterer durch dieselbe Operation über Salpeter gereiniget. Ist sie aber auch von diesen beiden Körpern rein, so muss noch die salpetrige Salpetersäure von der Salpeters. durch Destillation getrennt werden, indem jene flüchtiger ist, sich bei gelinder Erhitzung von dieser abscheidet und in die Vorlage übergeht, während die Salpeters. im concentrirten ganz reinen und ungefärbten Zustande in der gläsernen Retorte zurückbleibt. Die Operation wird abgebrochen, und die reine Säure an vor dem Sonnenlichte geschützten Orten in, mit einem Glasstöpsel gut verschlossenen, gläsernen Gefässen aufbewahrt. Die in der gekühlten Vorlage, oder wenn diese ein Spitzballon war, in der untergestellten Flasche, erhaltene Flüssigkeit ist salpetrige Säure mit salpetriger Salpetersäure und, wenn die zur Destillation verwendete Säure chlorhaltig war, mit Chlor.

Man erhält sogleich mit Ersparung an Zeit und Brennmaterial reine conc. Salpeters., wenn man 100 Thl. Salpeter mit 96,8 Thl.

Digitized by Google

conc. Schwefels. zerlegt und beim Gelbwerden der Dämpfe die Vorlage wechselt. Im Grossen wird die Salpetersäure ebenfalls aus dem Salpeter, aber mittelst dem gleichen Gewichte conc. Schwefels., die vorher mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, bereitet; und man nimmt die Destillation in gusseisernen Cylindern, welche nur mit einer Vorlage in Verbindung stehen, vor. Früher hat man sie mittelst Thon, weiss calcinirten Eisenvitriol u. dgl., mit geringerer Ausbeute, unreiner und verhältnissmässig theurer dargestellt.

112. Die *reine concentrirte Salpetersäure* ist wasserhell, stosst weisse Dämpfe von einem stechenden Geruche aus, welche gasförmiges Salpetersäurehydrat sind, hat einen widerlich sauren, scharfen, ätzenden Geschmack, färbt die Haut, die Schleimhäute und alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen dauerhaft gelb und zerstört sie zugleich; sie röthet Lackmus sehr stark. Man kennt sie nur als Hydrat, sie scheint im wasserfreien Zustande gar nicht bestehen zu können, ausgenommen in Verbindung mit einer Salzbase. Wenn ihr das Wasser oder die Base entzogen wird, so zerfällt sie zum Theil sogleich in Oxygen und salpetrige Säure, mit welcher sich dann die übrige Salpetersäure verbindet. Im Hydratzustande hat sie ein spec. Gewicht von höchstens 1,550 und bei 15 Proc. Wasser, die officinelle Säure muss ein spec. Gewicht von 1,450, dem 66,15 Proc. Säure entsprechen, haben. Sie verbindet sich übrigens mit jedem grösseren Verhältnisse Wasser unter Erhöhung der Temperatur und mit Abnahme des spec. Gewichtes. Sie verdichtet Wasserdämpfe, eine Säure von 1,526 schmilzt den Schnee und erhitzt sich dabei, Säure von 1,420 spec. Gewicht bringt damit Erkältung hervor, erhitzt sich aber noch mit Wasser. Die concentrirteste Säure friert erst bei — 54° C. und siedet etwas unter 90° C., die beim Kochen nicht verdampfte Säure wird schwächer und siedet, wenn sie ein spec. Gewicht von 1,420 erreicht hat, erst bei 120 — 122° C.

Wird ein Pfund concentrirte rauchende Salpetersäure mit 2 Pfund destillirtem Wasser verdünnt, so erhält man *das Scheidewasser, die verdünnte Salpetersäure (Aqua fortis, A.*

Digitized by Google

nitricum dilutum der Ph.) Hierbei zerfällt nemlich die salpetrige Säure unter Erhöhung der Temperatur in O. und Salpetergas, dieses entweicht und das O. verbindet sich mit einem Theile der übrigen salpetrigen Säure zu Salpetersäure, welche sodann bei der bereits vorhandenen zurückbleibt. Wegen der Erhitzung und Gasentwicklung, muss das Wasser behuthsam und in kleinen Mengen allmälig der Säure zugesetzt werden. Mit der Umwandlung der salpetrigen Säure verliert sich die Farbe der Flüssigkeit von der rothgelben, durch die gelbe, grüne, blaue, lichtblaue bis zum gänzlichen Verschwinden bei vollendeter Verdünnung. Die dadurch wasserhell gewordene Flüssigkeit muss ein spec. Gewicht von 1,170 oder ungefähr 23,91 Proc. Säure haben, und in einem gläsernen mit einem derlei Stöpsel versehenen Gefässe aufbewahret werden.

Das A. nitricum dilutum purum unserer *Ph.* ist mit salpetersaurem Silber bis zum Aufhören jeder Trübung behuthsam gefälltes Scheidewasser *(Aqua fortis praecipitata)*, welches, nach dem Klarwerden bei tagelanger Ruhe, von dem Bodensatze, der Silberchlorid und schwefels. Silberoxyd seyn kann, abgegossen und vorsichtig bei gelindem Feuer, um das Überspritzen zu vermeiden, aus einer gläsernen Retorte im Sandbade beinahe bis zur Trockenheit destillirt und rectificirt worden ist, sein spec. G. ist = 1,170. In der Retorte bleibt salpeters. Silberoxyd mit etwas Salpetersäure zurück. Eine verdünnte Salpeters. kann durch Kochen bis zu einem spec. G. von 1,42 und durch wiederholte Destillation mit conc. Schwefels. allmälig bis zu einem spec. G. von 1,52 concentrirt werden.

Die conc. rauchende und reine Salpetersäure ist ein scharfes zerstörendes Gift, wird als Ätzmittel und zur Bereitung einiger Arzneimittel verwendet. Das zweckmässigste Gegengift ist schnell gereichte in Wasser gerührte reine Magnesia oder Seifenwasser. Das gasförmige Salpetersäurehydrat ist ein Luftreinigungsmittel, indem es die Miasmen und animalischen Effluvien überhaupt zerstört,

Digitized by Google

und, der Luft in sehr geringer Menge beigemengt, nicht schädlich auf die Lungen wirkt. Es wird zu diesem Zwecke eine Mischung aus gleichen Theilen Salpeter und Schwefels. in einem gläsernen Gefässe mit einem gläsernen Stäbchen öfter aufgerüttelt. Die verdünnte reine Salpetersäure ist zwar für sich allein noch giftig, aber bei grösserer Verdünnung ein innerliches und äusserliches Arzneimittel. Sehr wichtig sind für uns die Verbindungen dieser Säure mit Salzbasen und mehreren anderen Körpern.

Conc. reine Salpeters. wird am Lichte von der, durch Oxygengasentwicklung entstandenen, salpetrigen S. etwas gelblich; durch eine weissglühende Porzellanröhre geleitet, zerfällt sie in Oxygengas und Stickgas; glüht die Röhre nur schwach, so zerfällt sie in Oxygengas und salpetrige Säure. Auch die El. zerlegt die Salpeters. Erhitzt man eine mit 4 Thl. Vitriolöl gemischte conc. Salpeters. gelinde, so zerfällt sie ebenfalls in Oxygengas und salpetrige Säure und lässt verdünnte Schwefels. zurück, indem diese sich des Hydratwassers derselben bemächtiget. Von den einfachen nicht metallischen Stoffen wird sie durch einfache Wahlverwandtschaft aber nicht unter gleichen Umständen zerlegt, das Hydrogengas verpufft damit bei der Glühhitze; der Ammoniak und Salpeters. zerlegen sich in der Hitze wechselseitig. Die Salpetersäure oxydirt ferner die meisten Metalle, theils bei gewöhnlicher T. theils in der Siedhitze, und der unzersetzt bleibende Theil derselben vereinigt sich meistens mit dem gebildeten Metalloxyde. Sie verwandelt sich überhaupt bei allen diesen Zerlegungen durch den Verlust von O. bald in salpetrige S. bald in Stickoxyd und Stickoxydul, bald in Stickstoff. Die concentrirteste Säure wird nur durch Zink zersetzt. Auch mehrere zusammengesetzte Körper, z. B. Schwefelmetalle, vorzüglich aber organische Substanzen, aus dem Pflanzen- oder Thierreiche, zersetzen die Salpeters.; die letzteren verwandeln sich durch das O. derselben in organische Oxyde und Säuren, in Kohlens., Wasser, Blaus., Bitterstoff, Gärbestoff u. dgl., das Azot entweicht gewöhnlich als Salpetergas. Einige dieser organischen Stoffe, z. B. die

Digitized by Google

schweren ätherischen Öle, wie Nelkenöl, Sandelöl, Zimmtöl, dann einige brandige Öle, wie Quajaköl, Bernsteinöl u. dgl. m. zerlegen die Salpeters. so rasch, dass, wenn sie auch kalt damit in Berührung kommen, eine Entzündung und lebhafte Verbrennung erfolgt, wodurch diese Öle in harzähnliche, etwas nach Moschus riechende Massen umgewandelt werden. Diese Entzündungen erfolgen am sichersten mit der conc. rauchenden Salpeters., vorzüglich wenn sie etwas conc. Schwefels. enthält. Mischt man Ochsen-, oder menschliche Galle mit Salpeters., so entsteht anfangs eine grüne, bei mehr Säure eine blaue, dann eine violette und endlich bei überschüssiger Säure eine rothe Färbung durch Oxydation des Färbestoffes.

113. Die Salpeters. neutralisirt alle Salzbasen und stellt damit die *salpeters. Salze, die Salpeter im Allgemeinen (Nitrates)* dar, welche theils durch Aussetzen eines Gemenges stickstoffhaltiger organischer Materien mit starken Salzbasen an die Luft, theils durch unmittelbare Vereinigung der Bestandtheile, oder durch theilweise Zersetzung der Säure durch das Radical der Base erhalten werden. Sie haben meistens einen kühlenden Geschmack, sind im Wasser mit Ausnahme der basischen *(Magist. Bismuthi)* sämmtlich auflöslich und fällen keine Metalloxyde aus ihren Salzlösungen. Durch Feuer werden sie zerlegt, indem die Säure manchmal, aber selten, und nur zum Theil unzerlegt, meistens aber in seine Bestandtheile vollständig oder unvollständig zersetzt wird. Es entweicht nemlich bald Oxygengas und Stickgas, oder es entwickelt sich blos Oxygengas und es bleiben salpetrigs. Salze zurück, oder es entbindet sich Oxygengas, Salpetergas oder salpetrige Säure, wobei die Base entweder in reinem Zustande oder höher oxydirt oder reducirt zurückbleibt. Sie verpuffen mit brennbaren Körpern erhitzt, oder selbst bei starken Schlägen mehr oder weniger lebhaft, indem das Stickgas der Säure, oft nebst andern Luftarten, rasch sich entbindet, während das O. sich mit dem brennbaren Körper vereinigt und in dieser Verbindung nicht selten an die Basis tritt, ein an-

Digitized by Google

deres Salz bildend. Sie werden bei der gewöhnlichen T. der Atm. durch Schwefels. zersetzt, wobei sich die als salpeters. und salpetrigs. Dämpfe entweichende Säure durch Geruch und Farbe erkennen lässt; bei wenig erhöhter T. zerlegen die Phosphors., Arseniks. und Flusss.; in der Glühhitze die Boraxs. und Kieselerde die salpeters. Salze. Überschüssige Salzs. zersetzt bei gewöhnlicher T. dieselben unter Bildung eines salzs. Salzes, von Chlor und salpetriger Säure, und dieses Gemische löst Goldblättchen auf. Ein mit Kupferfeile gemengtes salpetersaures Salz entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefels. Salpetergas.

114. Eine Vergiftung mit Salpetersäure, welche nicht selten ist, wird durch die gelbe Farbe, welche die Säure den Lippen, dem Kinne, den Händen und einem grossen Theil des Darmcanals mittheilt, die durch Alkalien roth wird, durch die Verwandlung der Schleimhaut in eine schmierige Substanz, durch die Löcher in dem Magen und eine Ergiessung von schlammiger, gelber, eigenthümlich riechender Flüssigkeit in die Bauchhöhle, durch das Verhalten derselben und der durch das Erbrechen ausgeworfenen Flüssigkeiten zu den Reagentien auf Säuren überhaupt und insbesondere auf Salpeters. erkannt und ausgemittelt. Zur Neutralisation der sauren Flüssigkeiten wird doppelt kohlens. Kali oder Natron angewendet, damit die organischen Substanzen nicht zugleich aufgelöst werden. Der erhaltene Salpeter kann der Behörde vorgelegt werden.

Salpetrige Säure (*Acidum nitrosum*) $\dot{N} = 47{,}7036 — 37{,}112\ N + 62{,}888\ O.$

Sie ist stets Kunstproduct. Gay Lussac, Dulong, Berzelius haben sie isolirt dargestellt und genauer kennen gelehrt. Die *salpetrige Säure* ist in ihrem reinen Zustande bei starker Abkühlung tropfbar flüssig, und hat dann eine dunkelgrüne Farbe, bei noch stärkerer Abkühlung wird sie farblos; sie ist sehr flüchtig und daher bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, hat dann eine dunkelgelbrothe Farbe und ist sehr giftig. Sie löst sich im Wasser mit theilweiser Zersetzung unter Farbenveränderung und Wärmeentwickelung auf, es entwickelt sich dabei Salpetergas und es bleibt

Digitized by Google

eine Verbindung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Wasser zurück. Mit organischen Substanzen bildet sie bei der Siedhitze gerne Kyan- und Blausäure. Ihre Verbindungen mit Basen können nicht unmittelbar erzeugt werden, sondern nur durch höhere Oxydation des Salpetergases bei Gegenwart einer Salzbase und durch Desoxydation einiger salpeters. Salze. Die *salpetrigsauren Salze* entwickeln bei höherer Temperatur Oxygen- und Stickgas oder werden in Salpetergassalze verwandelt, sie verpuffen in der Hitze mit brennbaren Körpern. Das salpetrigsaure Kali im unreinen Zustande war früher als *nitrum antimoniatum* officinell.

119. In reinem Zustande kommt die salpetrige Säure bei pharmaceutischen Operationen wol nie vor, häufig aber ihre Verbindung mit Salpetersäure; sie ist in der concentrirten rauchenden Salpetersäure enthalten, geht bei der Destillation derselben in die Vorlage über, und schwimmt auf der, mit überdestillirten rauchenden Salpetersäure. Die *salpetrige Salpetersäure* stellt bei der gewöhnlichen Temperatur eine tropfbar-flüssige dunkelrothgelbe Flüssigkeit dar, bei — 20° wird sie ganz farblos, sie kocht nach Dulong schon bei 28° C. unter Bildung braunrother qualmender Dämpfe von eigenthümlichem sehr unangenehmen erstickenden Geruch, sie gefriert bei — 10° C., ihr specifisches Gewicht beträgt 1,451. Wenn man allmälig in kleinen Parthien Wasser auf die pomeranzengelbe trockene Säure giesst, so geht sie theilweise in den Zustand von Salpetersäure über und wird dabei zuerst dunkelgrün, sodann hellgrün, blaugrün und weiss. Es bildet sich um so mehr Salpetergas, als man weniger Wasser hinzugesetzt hat, und es bleibt immer etwas salpetrige Säure zurück, so dass auch das *Acidum nitricum dilutum* der österr. Ph. etwas salpetrige Säure enthält. Sie bildet mit der concentrirten Schwefelsäure vierseitige prismatische Krystalle, aus denen man sie vermittelst des Wassers wieder entbinden kann. Das Kupfer, das Eisen zersetzen sie in der Rothglühhitze, bemächtigen sich ihres Oxygens und der Stickstoff wird frei. Mit den Salzbasen kann sie keine Salze bilden, und ist daher keine eigenthümliche Säure. Nach einigen Chemikern ist die salpetrige Säure *unter salpetrige*

Digitized by Google

Säure, und die salpetrige Salpetersäure *salpetrige Säure*, welche nach ihnen aus $\dot{N} + O^4 = 57{,}7 - 30{,}68\ N + 69{,}32\ O$. besteht.

Salpetergas, *Peroxydum Nitrogenii*, $\dot{N} = 37{,}7$ oder auch

$$\dot{N} = 18{,}8 - 46{,}955\ N + 53{,}045\ O.$$

120. *Stickstoffdeutoxyd*, *Stickoxydgas*, *nitröse Luft*. Ein Gas, welches aus einem Volum Stickstoff und einem Volum Oxygen zusammengesetzt ist; es ist in der Natur nicht zu finden und wurde zuerst von Hales dargestellt, von Priestley, Gay-Lussac, Davy und Berzelius untersucht. Es ist farblos, ohne Wirkung auf das Lackmus, man weiss nicht, ob es Geruch und Geschmack hat, sein specifisches Gewicht beträgt 1,001. Der Phosphor, die Kohle und einige andere brennbare Körper verbrennen darin mit ziemlicher Lebhaftigkeit; andere Körper entziehen ihm nur die Hälfte seines Oxygens ohne Feuererscheinung, lassen daher Stickstoffoxydul zurück. Es ist im Wasser unlöslich, verbindet sich aber mit den Alkalien. Die atmosphärische Luft und das Oxygengas verwandeln es auf der Stelle in ein röthliches, pomeranzengelbes, im Wasser lösliches Gas, welches das Lackmus röthet und salpetrige Säure ist. Man erhält das Salpetergas, indem man mit Wasser verdünnte Salpetersäure mittelst Kupfer zersetzt, es bildet sich nebst diesem Gase salpetersaures Kupferoxyd. Es ist eine eudiometrische Substanz, entwickelt sich bei sehr vielen pharmaceutischen Operationen, und wirkt sowol für sich, als durch ihre augenblickliche Verwandlung in salpetrigsaures Gas sehr giftig auf die Lungen.

Stickstoffoxydul, *Protoxydum Nitrogenii*, $\dot{N} = 27{,}7036 - 63{,}904\ N + 36{,}096\ O$.

121. *Oxydirtes Stickgas*, *dephlogistisirtes Salpetergas*. Es wurde im Jahre 1776 von Priestley entdeckt, ist immer Kunstproduct, und wird durch unvollkommene Desoxydation des Salpetergases mittelst Zinnprochlorid, Hydrothiongas, Schwefelleber, feuchte Eisenspäne erhalten. Als Gas ist es ungefärbt, durchsichtig, von 1,521 specifischem Gewichte, wird von der atmosphärischen Luft und im Oxygengas nicht verändert, durch einen Druck von 50 A. bei + 7° C. aber in eine tropfbare, das Licht weniger als Wasser brechende Flüssigkeit verdichtet. In diesem Gase ist das Oxygen so lose gebunden, dass fast alle brennbaren Stoffe darin wie in der atmosphärischen Luft verbrennen, ein glimmender Span entflammt sich sogar darin. Das Gas hat einen schwachen angenehmen Geruch, einen süssen angenehmen Geschmack, lässt sich höchstens 4 Minuten lang einathmen, und bringt dabei nach Davy u. A.

Digitized by Google

angenehme bis zur grösseren Fröhlichkeit und Trunkenheit, ja selbst bis zur Bewusstlosigkeit steigende Gefühle hervor, auf welche sofort Erschöpfung folgt. Es heisst daher Lustgas. Jedoch ist seine Wirkung nicht bei allen Menschen gleich, bei einer Person hatte sein Einathmen Raserei zur Folge, die erst nach mehreren Tagen mit einem Veitstanz endete, was jedoch nach Andern von einer Verunreinigung des geathmeten Gases herrühren soll. In Amerika wurden damit glückliche Versuche bei melancholischen Personen angestellt.

Stickstoff und Hydrogen.

Ammoniak, *Ammonia*, $\dot{N}H^3 = 21{,}4474 - 82{,}544\ N + 17{,}456\ H.$

122. *Ammonium, flüchtiges Alkali, flüchtiges Laugensalz, Ammoniakgas, alkalische Luft, urinöse Luft, Gas ammonium.*

Die Alten kannten zwar schon das salzsaure Ammoniak, Basilius Valentinus auch das kohlensaure Ammoniak, aber das ätzende Ammoniak noch nicht; erst Black scheint es im Jahre 1756 aus dem Salmiak durch Ätzkalk bereitet zu haben und vor ihm hat Robert Boyle bereits gewusst, dass es ein flüchtiges Alkali gibt, welches mit Säuren nicht aufbraust; endlich lehrte Priestley seine Darstellung im reinsten Zustande als Gas. Die Zusammensetzung aus Stickstoff und Hydrogen wiesen Scheele und Lavoisier nach, und das Verhältniss der Bestandtheile, mittelte zuerst am genauesten A. Berthollet aus.

Das Ammoniak findet sich mit Säuren vereinigt in allen drei Naturreichen und wie es scheint, selbst in der atmosphärischen Luft. Am häufigsten kömmt es an Orten vor, wo stickstoffhaltige, organische Substanzen faulen und zwar als koklensaures, hydrothionsaures oder salpetersaures Ammoniak. Ziemlich häufig findet man salzsaures Ammoniak bei Vulkanen, seltner kommt es mit schwefelsaurer Alaunerde im sogenannten Ammoniakalaun vor, endlich ist es in mehreren Pflanzen enthalten und wird von den lebenden thierischen Organismen häufig bereitet und ausgeleert, z. B. durch den Harn.

Wiewol der Stickstoff gegen Hydrogen nur geringe Verwandtschaft zeigt, so bildet sich doch überall Ammo-

Digitized by Google

niak, wo entweder einer von diesen Stoffen oder beide eben aus einer andern Verbindung frei werden und auf der Stelle zusammentreffen. Daraus erklärt sich sein häufiges Vorkommen und seine Bildung bei Wasserzerlegungen, insbesondere wenn dieses Stickstoff oder eine Verbindung desselben, welche auch zugleich zersetzt wird, enthält. Um das Ammoniak in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, erhitzt man entweder ein Gemenge von gleichen Theilen oder von 1 Theil gepulvertem und getrockneten Salmiak, mit 2 Theilen feingepulvertem und getrockneten lebendigen Kalk in einer kleinen, mit einer gekrümmten Gasentwicklungsröhre versehenen Retorte, fängt das entbundene Gas in einer mit Quecksilber abgesperrten Glocke auf, und entwässert es sodann. Der Salmiak wird hier durch einfache Wahlverwandtschaft ohne Verflüssigung zerlegt, das ausgeschiedene Ammonium entwickelt sich in Gasgestalt, und der salzsaure Kalk bleibt mit lebendigem Kalk in der Retorte zurück.

124. Das *trockene reine Ammoniak* ist bei der gewöhnlichen Temperatur und Luftdruck ein farbloses Gas, hat einen sehr reizenden, scharfen Geruch und Geschmack, sein Lichtbrechungsvermögen verhält sich zu jenem der atmosphärischen Luft wie 2,10851, sein specifisches Gewicht wie 0,59120 : 1,00000, ein Liter wiegt bei 0° C. und 28″ B. 0,76802 Gramm. Bei dem gewöhnlichen Luftdruck wird es durch eine Kälte von — 52°, bei der gewöhnlichen Temperatur aber durch einen 6 bis 7 Atmosphären gleichkommenden Druck zu einer farblosen, sehr dünnflüssigen und beweglichen tropfbaren Flüssigkeit, welche das Licht stärker als Wasser bricht, aber ein specifisches Gewicht von nur 0,760 hat und bei einer Temperatur über — 40° sich wieder unter starkem Kochen in Gas verwandelt. Der blaue Veilchensaft wird durch dasselbe grün, das Kurcumapapier braun; eine Eigenschaft, die es von allen Gasarten unterscheidet. Das Ammoniakgas ist nicht fähig, die Vegetation und das Athmen zu unterhalten, es wirkt als scharfes ätzendes Gift auf die Lungen. Mit atmosphärischer Luft verdünnt, wird es als wieder beleben-

Digitized by Google

des Riechmittel und als erregendes Heilmittel überhaupt benützt. — Zu diesem Zwecke werden nicht selten Leinwandsäckchen mit einem, aus drei Theilen Ätzkalk und einem Theil Salmiak bestehenden Pulver gefüllt und verwendet; indem selbst bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniakgas sich aus diesem Gemenge entbindet. — Englisch Riechsalz *(Laeysons odorous powder)* sind ähnliche feuchte oder trockne Gemenge, denen noch ätherische Öle oder Eisenoxyd und Kohle zugesetzt sind. — Brennende Körper verlöschen darin, es verbrennt selbst mit gelblicher Flamme; seine Brennbarkeit ist aber nur gering, denn es ist schwer zu entzünden und brennt auch nicht für sich allein fort; in grosser Masse brennt es jedoch leichter. Durch den elektrischen Funken wird das Ammoniakgas in $\frac{1}{2}$ Volum Stickgas und $1\frac{1}{2}$ Volum Hydrogengas zerlegt, welche zu 1 Volum Ammoniakgas verdichtet waren, auch durch Leiten über glühende Metalldrähte zerfällt es in seine Bestandtheile, die Drähte werden dabei spröde und nehmen am Gewichte etwas zu; mit Oxygengas verpufft es zu Wasser, Stickgas und Hydrogengas oder auch zu salpetersaurem Ammoniak. Mit Stickoxyd und Oxydul verpufft es ebenfalls und salpetrige Säure zersetzt es bei der gewöhnlichen Temperatur. Ein Mass Buchsbaumkohlen absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur 90 Mass dieses Gases. Zum Wasser hat es eine grosse Verwandtschaft; es verdichtet Wasserdämpfe, schmilzt Eis und verbindet sich begierig unter Wärmeentbindung mit tropfbarem Wasser. Nach Davy absorbirt ein Mass Wasser bei + 10° und bei 29,8″ engl. B. höchstens 670 Mass Ammoniakgas, also beinahe die Hälfte seines Gewichtes, sein specifisches Gewicht beträgt sodann 0,875. Eiskaltes Wasser nimmt aber sein 880faches Volumen, $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes Ammoniakgas auf. 6 Mass Wasser geben 10 Mass gesättigtes wässriges tropfbares Ammoniak.

125. *Tropfbares wässriges Ammoniak, Salmiakgeist, ätzender Salmiakgeist, Ammonia pura liquida, Liquor Ammonii caustici, Spiritus salis ammoniaci causticus*, wird nach der österr. Ph. auf folgende Weise dargestellt:

Digitized by Google

Man bringt ein sorgfältig bereitetes Gemenge von einem Pfund fein gestossenem und getrockneten Salmiak und einem Pfund fein gepulvertem trockenen lebendigen Kalk in eine gläserne oder steingutene Retorte, in deren Grunde sich bereits beiläufig ein halbes Pfund lebendiger Kalk befindet; nachdem das Gemenge darauf eingetragen ist, wird es mit derselben Menge lebendigem Kalk bedeckt, das Gefäss auf einen Windofen ins Sandbad gesetzt und mittelst eines krummen Vorstosses mit einer dreihälsigen Sicherheitsflasche verbunden, an diese füget man noch zwei, mittelst ungleichschenklicher Verbindungsröhren communicirende, Woulfe'sche Flaschen. In die erste Flasche wird nur ungefähr 1 — $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch destillirtes Wasser gebracht, in die übrigen vertheilt man die Hälfte des Salmiakgewichts reines destillirtes Wasser. Nachdem die Fugen des Apparates mit einem Teige aus Mehl oder Mandelkleie und mit Blasen verklebt sind, wird bei allmälig verstärkter Erhitzung die atmosphärische Luft ausgetrieben, und das Ammoniakgas mit Wasser entwickelt. Dieses löst sich zum Theil (und manchesmal mit einem brenzlichen Öle aus dem Salmiak, welches sodann die Flüssigkeit schmutzig gelb färbt) in dem in der ersten Flasche befindlichen Wasser auf. Ist dieses gesättiget, so strömt das Gas in die zweite, endlich in die dritte Flasche und löst sich da mit einem eigenen Schalle unter Entwicklung von atmosphärischen Luftblasen und Wärme zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf. Man muss die Flaschen in mit eiskaltem Wasser befeuchteten und öfter erneuerten Tüchern einhüllen, und muss Acht haben, dass die Gefässe immer luftdicht schliessen. Entweicht Ammoniakgas durch irgend eine Fuge, so erkennt man es leicht, indem ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab in der Nähe derselben von weissem Rauch auf der Stelle umgeben wird. Die Operation ist geendigt, wenn sich beim Glühen des Retortenbodens kein Gas mehr entbindet. Die kleine, in der ersten Flasche erhaltene Menge, ist zu medizinischer Verwendung untauglich, die aber in den übrigen Vorlagen an Umfang bedeutend vermehrte

Digitized by Google

und bei drei Unzen schwerer gewordene Flüssigkeit muss in gut verschlossenen gläsernen Gefässen aufbewahret werden. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Calciumchlorid, welches aus dem salzsauren Kalk durch Verlust des Hydrogen und Oxygen, als Wasser, entstanden ist, und Ätzkalk; ersteres kann durch Auslaugen von letzterem getrennt bis zur Trockenheit abgedampft und ausgeglüht, oder die ganze Masse kann sogleich ausgeglüht werden und sodann als unreines Chlorcalcium zum Trocknen der Gase und zur Entwässerung geistiger Flüssigkeiten wie das reine verwendet werden.

Man bereitet im Grossen wässriges, tropfbares Ammoniak, entweder aus obigem Gemenge oder aus einer klumpigen Breimasse, welche man erhält, indem man gelöschten Kalk mit Salmiak und Wasser anmacht; und bedient sich zur Operation gut verzinnter kupferner oder besser gusseiserner Destillirgefässe, welche nur mit einer Vorlage in luftdichter Verbindung stehen, die nach Bedarf gewechselt wird.

126. *Das tropfbare wässrige reine Ammoniak* ist farblos, wasserhell, hat den stechenden Geruch und laugenhaften, scharfen Geschmack des Ammoniakgases nebst allen Eigenschaften einer alkalischen Lauge; es bräunt das Kurcumapapier, grünt die blauen Pflanzensäfte, welche aber an der Luft nach einiger Zeit und durch Erwärmen sogleich ihre Farbe wieder erlangen, die gefärbten Stoffe aus dem Pflanzen- und Thierreiche werden durch dasselbe nicht zerstört. Es röthet, entzündet die Haut, die Schleimhäute und zieht Blasen. Es ist um so leichter, je mehr das Wasser mit Ammoniak gesättiget ist. Nach Dalton hat das concentrirteste tropfbare Ammoniak bei 35,3 Procent Ammoniak, ein specifisches Gewicht von 0,850 und siedet schon bei — 4° C. Das officinelle, tropfbare, wässrige Ammoniak soll ein specifisches Gewicht von 0,910 haben, hat bei 19,8 Procent Ammoniak und siedet bei + 37° C. Der Siedepunct steigt überhaupt mit Abnahme des Ammoniaks durch das Kochen selbst, so, dass er endlich den Siedepunct des Wassers + 100° C. erreicht. Das Ammoniak entweicht auch bei der gewöhnlichen Tem-

Digitized by Google

peratur der Atmosphäre, besonders im Sommer und zieht begierig die Kohlensäure derselben an, daher es an einem kühlen Orte in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden soll. Beim plötzlichen Aussetzen einer heftigen Kälte — 40° C. erstarret es zu einer durchsichtigen sulzigen Masse, bei allmäliger Erniedrigung der Temperatur bis zum Gefrierpunct krystallisirt es in langen, seidenartig glänzenden Nadeln, es entbindet aber dabei sehr viel Ammoniakgas. Werden flüchtige Säuren, z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure dem wässerigen Ammoniak genähert, so bildet sich ein weisser Rauch, indem ein Ammoniaksalz entsteht. Es darf übrigens weder durch Kalkwasser getrübt werden, noch mit Säuren aufbrausen, auch darf eine salpetersaure Silber- oder Barytlösung in dem mit Salzsäure neutralisirten verdünnten Ammoniak keine Trübung bewirken, kleesaures Kali keinen weissen Niederschlag verursachen u. s. f.; kurz es darf kein Reagens eine Gegenwirkung haben, das die Gegenwart eines andern Körpers, als Ammoniak und Wasser, anzeigt.

127. Das *Ammoniak* verbindet sich ferner mit einigen einfachen Körpern und mehreren Verbindungen der ersten Ordnung, insbesondere mit Metallchloriden, vorzüglich aber mit den Säuren. Es kann sich im trocknen Zustande nur mit trocknen Hydrogensäuren unmittelbar verbinden; zur Verbindung mit den Oxygensäuren ist die Mitwirkung des Wassers nöthig; wird ihnen dieses entzogen, so werden sie wieder zersetzt; indessen neutralisirt es alle vollständig und ist *eine kräftige Salzbase.* Die *Ammoniaksalze* haben meistens einen stechend salzigen etwas urinösen Geschmack, sie sind sämmtlich im Wasser löslich und bilden gerne Doppelsalze. Im Feuer werden nur die hydrogens. Ammoniaksalze und das kohlensaure Ammoniak unzerlegt verflüchtiget, die übrigen oxygens. Ammoniaksalze werden zersetzt; ist die Säure feuerbeständig, so geht das Ammoniak davon, ist aber die Säure flüchtig, so zerlegen sie sich gegenseitig. Die andern Alkalien scheiden das eigenthümlich riechende Ammo-

Digitized by Google

niakgas aus; wird schwefels. Kupferoxyd vorher zugesetzt, so wird die Flüssigkeit dabei blau gefärbt. Ihre conc. Auflösung gibt krystallinische Niederschläge mit Weinsteins., mit schwefels. Alaunerde, mit phosphors. Bittererde und mit salzs. Platinoxyd. Auch mit allen organischen Säuren und mit einigen nicht sauren organischen Stoffen, wie Zucker, Weingeist, ätherische Öle u. dgl. m. lässt sich das Ammoniak verbinden.

128. Das conc. wässrige tropfbare Ammoniak ist ein starkes entzündendes Gift, es wird als rothmachendes blasenziehendes und ätzendes Mittel, als letzteres besonders bei dem Bisse giftiger und wüthender Thiere angewendet. Im verdünnten Zustande ist es ein innerliches und äusserliches Arzneimittel, eben so werden seine Verbindungen mit Chlormetallen, Säuren und organischen Substanzen häufig benützt. Sein pharmaceutischer Gebrauch ist dadurch schon sehr ausgedehnt, und wird noch durch seine Anwendung als Reagens auf Kupferoxyd vermehrt. Die Vergiftung mit Ammoniak, welche öfter zufällig vorkommt, wird durch den Geruch der ausgeworfenen und im Darmcanale enthaltenen Flüssigkeiten, durch ihre alcalische Reaction und die Darstellung des reinen oder kohlensauren Ammoniaks aus denselben durch die Destillation bei sehr gelinder Hitze erkannt und ausgemittelt. Durch verdünnten und schnell gereichten Weinessig kann der Ammoniak im Darmcanale neutralisirt und unschädlich gemacht werden.

Man kennt noch einige feste Verbindungen des Stickstoffes mit H., allein sie sind bis jetzt noch nicht für sich dargestellt worden, und haben auch in ihren Verbindungen keine Anwendung. Sie sind die mit Kalium und Natrium sich bildenden *schmelzbaren olivenfarbigen Substanzen* und das Wasserstoffstickstoff im sogenannten *Ammoniumamalgam im Hydruretum ammoniacale mercurii.*

Salpetersaures Ammoniak $\dot{N}\,H^3.\,\dot{N}.\,\dot{H} = 100{,}399$ *auch flammender brennbarer Salpeter, Nitrum flammans, Nitras Ammoniae, Ammoniacum nitricum* genannt, wurde von Glauber entdeckt. Es erzeugt sich in geringer Menge in der Muttererde der Salpeterplantagen, wird künstlich durch unmittelbare Zusammensetzung aus seinen Bestandtheilen als neutrales Salz erhalten, schiesst in

Digitized by Google

farblosen sechsseitigen Säulen mit sechsseitigen Endpyramiden oder in dünnen biegsamen Nadeln von farbigem Ansehen an, welche einen bittern, scharfen, salzig kühlenden Geschmack haben, in 2 Thl. kaltem und 1 Thl. heissem Wasser unter Kälteerzeugung auflöslich sind, und an der Atm. zerfliessen. Beim gelinden Erhitzen zerfällt es in Stickoxydulgas und Wasser, bei schneller und stärkerer Erhitzung erhält man nebst dem Lustgas auch salpetrige Säure, salpeterigsaures Ammoniak und Stickgas. Wird die wässerige Lösung desselben, so weit verdampft, bis sich kein Wasser mehr entwickelt, so erstarret das zurückbleibende Salz zu einer weissen Masse, die nach Döbereiner nur ½ At. Wasser enthält, und sich unverändert sublimiren lässt. Wirft man das Salz auf glühendes Blech oder in einen glühenden Tiegel, oder auf glühende Kohlen, so verbrennt und verpufft es schwach mit gelbem Lichte, wobei sich Wasser, salpetrige Säure, Stickgas, im letzten Falle auch kohlensaures Gas bildet. Es war früher officinell, und scheint öfter noch ohne besondere Beachtung angewendet zu werden, indem es in manchen, gewisse Ammoniaksalze und Salpeter haltigen, Mixturen durch wechselseitige Zerlegung entsteht.

Kohlenstoff, *Carbonium*, C = 7,6437.

129. Die Pflanzen- und Thierkohle waren den Alten bekannt. Die Verbrennbarkeit des Diamantes zeigten die Florentiner Akademiker im J. 1694. Lavoisier bewies, dass sich dabei reine Kohlensäure erzeugt. Der reine Kohlenstoff kommt in der Natur nur selten vor, und kann durch die Kunst nicht hervorgebracht werden. In seinem reinsten Zustande bildet er nemlich einen seltenen Edelstein, den *Diamant*. Unrein aber ungemein häufig findet er sich in allen Kohlenarten, wo er entweder mit H. oder Stickstoff, und mit jenen Körpern verbunden ist, welche bei dem Verbrennen die Asche bilden. So ist er als *Graphit* oder *Reissblei*, mit Eisenoxydul und einigen Spuren von Erdarten gemengt, welche beim schwierigen Verbrennen desselben zurückbleiben. Durch den Magnet und Salzsäure kann er davon befreit werden. Mit einer grösseren Menge derselben fremdartigen Stoffe ist er in der *Kohlenblende oder dem Anthrakolit* verunreinigt. Als *Steinkohle, Braunkohle, Torf* hält er nebst diesen Verunreinigungen ein grösseres oder kleineres Verhältniss Erdharz. Das letztere, eine Zusammensetzung aus Kohlen-

Digitized by Google

stoff, H. und O., kann durch Erhitzen bei abgehaltenem Luftzutritte, als Theer, Wasser, Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas abgeschieden werden, während der Kohlenstoff mit den Metalloxyden zurückbleibt. Steinkohlen, welche bei höherer Temperatur schmelzen, lassen dabei eine geschmolzene Masse zurück, die man Koakes heisst, und die bei ihrer Verbrennung die grösste bekannte Ofenhitze hervorbringen; andere backen bloss zusammen, und noch andere zerspringen, so dass die Kohle als ein grobes Pulver zurückbleibt. Man nimmt das Erhitzen der Steinkohlen, auch Verkohlen oder Abschwefeln genannt, in Retorten, in eigenen Öfen oder in Meilern vor. Alle Koakes sind stickstoffhaltig, indem sie alle durch Glühen mit Alkalien Blausäure liefern. Die Asche der Steinkohlen enthält kein Kali und kein Natron. Alle *fossilen Harze, Oele* u. dgl. enthalten viel Kohlenstoff mit H., O. und manchesmal auch mit Stickstoff. Der Kohlenstoff ist endlich in allen organischen sowol vegetabilischen als thierischen Substanzen enthalten, aus welchen man ihn in mehr oder weniger reinem Zustande erhält, wenn man dieselben durch die Glühhitze bei möglichst geringem oder völlig abgehaltenem Luftzutritte zersetzt, d. h. verkohlt. Hierdurch werden nemlich die flüchtigen und leicht entzündlichen Bestandtheile derselben ausgetrieben und zum Theile verbrannt, während die nicht flüchtigen und schwerer entzündlichen als Kohle zurückbleiben.

Die Gewinnung der *vegetabilischen Kohle* im Grossen macht bekanntlich das Gewerbe der Kohlenbrenner aus. Eine gute dadurch erhaltene *Holzkohle* hat noch die ganze Gestalt des Holzes, aus welchem sie gewonnen wurde, sie muss klingend und frei von unverbrannten Stellen seyn. Von hartem Holze ist sie schwer und dicht, von weichem locker und weich. Die *officinelle Holzkohle* wird aus dem gemeinen Kieferholze bereitet, sie muss mit destillirtem Wasser gut ausgekocht, sodann in einem leicht bedeckten Tiegel stark und so lange geglüht werden, als sich noch ein Rauch zeigt, die oberflächlich anhängende Asche wird sorgfältig abgeblasen, die noch

Digitized by Google

warme, härter und dichter gewordene Kohle wird grob gepulvert, durch Sieben von dem feinen Staube befreit, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt; sie heisst *präparirte Kohle (Carbo praeparatus)*. Der *Aethiops vegetabilis* einiger Pharm. wird durch Verkohlung des Blasentanges, der Seeeiche *(Quercus marina)* erhalten, und enthält viel Jod. Auch *harte Holzkohlen*, wie *Lindenholz-* oder *Buchenholzkohle*, werden zum arzneilichen oder pharmaceutischen Gebrauche präparirt. Gut ist es, wenn man dazu derlei hölzerne Zylinder in einen irdenen Schmelztiegel einträgt, sie mit gewöhnlichem Kohlenstaube bedeckt, den Tiegel mit einem Ziegel verschliesst, und ihn zwei Stunden lang durch ein Schmiedefeuer erhitzt. — Unter die reinsten Pflanzenkohlen rechnet man aber die aus gekochtem isländischen Moose, aus Kork, aus gewaschenem und gut geglühtem Russe bereiteten. Nur mit etwas H. verunreinigt, ist eine Kohle, die durch Weissglühen solcher Substanzen, welche beim Verbrennen keine Asche zurücklassen, wie sehr reiner Zucker, sehr reine fette Öle, Weingeist oder durch Auflösen in Alkohol und Eindampfen der Auflösung bis zur Trockne gereinigte Harze, erhalten wird. Am besten ist es, die Dämpfe dieser Stoffe durch glühende Porcellanröhren zu leiten, und die erhaltene *sublimirte Kohle* in einem leicht bedeckten Tiegel stark auszuglühen, um das Kohlenwasserstoff, welches sie noch zurückhält, möglichst auszutreiben. Wird die Holzkohle zur Asche verbrannt, eingeäschert, so besteht diese meistens aus schwefelsaurem Kali, salzsaurem Kali, kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Bittererde, bisweilen aus phosphorsauren Salzen, Chlorverbindungen, Eisen und Manganoxyd, selten Kupferoxyd, auch Kieselerde und kohlensaurem Kali, während Wasserdampf, Kohlenoydgas manchmal etwas kohlensaures Gas und Stickgas entweicht. Es scheint daher, dass in der vegetabilischen Kohle der Kohlenstoff mit den nicht metallischen und metallischen Grundlagen dieser Körper verbunden ist, und dass diese durch das Verbrennen mit O. und durch Vereinigung unter einander die ge-

Digitized by Google

nannten neuen Verbindungen der ersten und zweiten Ordnung eingehen.

Die *thierische Kohle* wird ebenfalls im Grossen, und zwar durch Verkohlung der Knochen *(Beinschwarz, Ebur ustum nigrum)*, oder des getrockneten Blutes, der Haare, Horn, Klauen *(Blutlaugenkohle)*, oder im Kleinen durch Verkohlung von Schuhsohlen, des Fleisches von Maulwürfen, Hasen, Igeln, Schwalben, Kröten oder der gewöhnlichen Fleischsorten *(Fleischkohle)* gewonnen. Auch der *gebrannte Meerschwamm (Spongia marina usta, Carbo spongiae)* ist eine thierische Kohle und wird aus dem, von Steinen gereinigten, in kleine Stücke zerschnittenen Meerschwamm (einem jodhaltigen Zoophyten) durch so lange fortgesetztes Brennen in einem leicht bedeckten Tiegel, als sich noch Rauch daraus entwickelt, dargestellt, sodann zu Pulver zerrieben, und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Wird der Meerschwamm vorher ausgekocht, so ist seine Kohle weniger salz- und jodhaltig, und wird er nur so lange geröstet, bis er sich pulvern lässt, so enthält sie noch mehrere organische Verbindungen und blausaure Salze. Die *reinste thierische Kohle* bereitet man aber durch Verkohlen von *Tischlerleim*, wenn man den darin enthaltenen phosphorsauren Kalk durch wiederholtes Kochen mit Salpetersäure entfernt. Diese beinahe reine Stickstoffkohle enthält 0,28 Proc. Stickstoff. Die thierische Substanz schmilzt gewöhnlich beim Verkohlen, die entweichenden Stoffe verursachen eine Art von Kochen, welches die Kohle blasig macht; sie wird wie die Kohle aller Körper, welche erweichen oder schmelzen, ehe sie sich verkohlen, bleigrau und metallisch glänzend, wie Graphit. Wird die thierische Kohle verbrannt, was nur sehr schwierig geschieht, so liefert sie eine Asche, welche viele phosphor-, kohlen- und blausaure Salze (worunter nur wenige oder keine Kali- und Natron-, aber sehr viele Kalksalze sich befinden), enthält.

130. Als *Diamant* krystallisirt der Kohlenstoff in regelmässigen Octaedern und ihren Abänderungen, welche meistens farblos, durchsichtig, von eigenthümlichem

Digitized by Google

Glanze sind, eine ausgezeichnete lichtbrechende Kraft, die grösste Härte, ein spec. Gewicht von 3,5 haben, die El. nicht leiten, durch Reiben + elektrisch werden; als *Graphit* oder *Reissblei* krystallisirt er in stahlgrauen metallisch-glänzenden sechsseitigen Tafeln, die weich abfärbend sind, die El. leiten und ein spec. Gewicht von 2,4 besitzen; der Graphit wird auch beim Eisenausschmelzen in Hochöfen, bei der Destillation der Steinkohlen zum Behufe der Gasbeleuchtung an der inneren Fläche der gusseisernen Destillirgefässe gebildet, und der künstliche unterscheidet sich nur durch eine grössere Härte von dem natürlichen Graphite. — Als *gemeine Kohle* bildet der Kohlenstoff eine schwarze, mehr oder weniger poröse, geschmack- und geruchlose, nicht krystallinische Masse; indessen schlägt sich doch bei der Stahlbereitung nach Makintosh (durch Zerlegung von Kohlenwasserstoffgas mittelst glühendem Eisen) sehr reine Kohle in Form von langen, dünnen, metallisch-glänzenden, ziemlich spröden, das Glas ritzenden Haaren auf den Stahl nieder. Der Kohlenstoff schmilzt nicht und verflüchtigt sich auch nicht bei der grössten Hitze des Schmelzofens; er ist feuerbeständig. Setzt man die Kohle der Wirkung der galvanischen Säule im leeren Raume oder im Stickgase aus, so wird sie, ohne zu brennen und ohne merklich am Gewichte zu verlieren, glühend. In dem Knallgasgebläse und durch Hare's Deflagrator (einer sehr starken galvanischen Batterie), ist aber die Kohle geschmolzen und sogar verflüchtigt worden. Durch Rechnung ist das spec. Gewicht des Kohlenstoffdampfes = 0,84279 gefunden worden. Die Kohle ist ein guter Leiter und Erreger der El., aber ein schlechter Wärmeleiter. Bei hinlänglich starker Erhitzung an der atmosphärischen Luft verbrennt der Diamant und alle Kohlenarten (Diamant, Graphit, Anthracit verbrennen nur sehr schwierig in starker Weissglühhitze) entweder sogleich zu Kohlensäure oder zuerst zu Kohlenoxydgas, und sodann durch mehr Aufnahme von O. zu Kohlensäure; ersterer ohne Rückstand, die letzteren mit Zurücklassung von mehr oder

Digitized by Google

weniger Asche. Kohle faulet nie, im Gegentheile ist sie durch ihre Gegenwart im Stande, das Verfaulen oder Schimmeln anderer Körper zu verhindern oder zu verzögern. Der Kohlenstoff ist im Wasser unlöslich, und bei der gewöhnlichen Temperatur für sich nicht im Stande dasselbe zu zerlegen. Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet, zerfällt in Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas. Die im verschlossenen Raume frisch ausgeglühte Kohle hat einige sehr merkwürdige Eigenschaften, welche besonders auffallend sind, wenn sie auch mit möglichstem Ausschlusse der Luft abgekühlt worden war. Sie zieht die in Flüssigkeiten vertheilten Farb- und Riechstoffe an, nimmt sie in sich auf und scheidet sie dadurch aus den Flüssigkeiten ab. Diese Eigenschaft kommt aber nicht jeder Kohlenart, und denjenigen Arten, die sie besitzen, nicht im gleichen Grade zu.

Jene Kohlen, welche von Substanzen erhalten werden, die vor der Verkohlung schmelzen und zu einer metallisch-glänzenden dichten, glasigen Masse zusammenbacken, erlangen diese Eigenschaft selbst durch das feinste Pulvern nicht, oder zeigen sie nur in sehr geringem Grade; diejenigen Kohlen aber, welche durch irgend eine chemische oder mechanische Einwirkung eine feinere Vertheilung erlangen, oder eine solche für sich schon besitzen, zeigen diese Eigenschaft im hohen Grade; wie die Blutlaugenkohle, wenn sie durch Verkohlen und Auslaugen eines Gemenges von kohlensaurem Kali und den genannten animalischen Substanzen gewonnen wurde, dann das schon weniger wirksame Beinschwarz, welches durch so lange fortgesetztes Brennen von Knochen in Destillirgefässen erhalten wurde, bis alle flüchtigen Theile ausgetrieben waren, und in welchen die Kohle zwischen einer bedeutenden Menge phosphorsaurem Kalk vertheilt sich befindet; wird dieser durch verdünnte Salzsäure ausgezogen, so wirkt es noch schwächer. Vegetabilische Substanzen geben eine wirksamere Kohle, wenn sie vor der Verkohlung mit feinem Sande, Pulver von Kreide, Bimsstein, gebrannten Knochen u. dgl. m. sorgfältig gemengt werden; selbst verschiedene Arten Braunkohle liefern durch Ausbrennen in verschlossenen Gefässen eine wirksame Kohle, und eine Masse, aus 100 Thl. mit Wasser zu einem Breie angerührtem Thon, 20 Thl. Theer und 50 Thl. fein gepulverten Steinkohlen bereitet, getrocknet und auf diese Art verkohlt, gibt eine beinahe eben so wirksame Kohle, als Knochen.

Digitized by Google

Oft benimmt die Kohle den flüssigen Körpern die verschiedenen animalischen oder vegetabilischen Farben und Gerüche auf der Stelle, oft erfolgt diese Wirkung erst nach längerer Berührung oder durch Aufkochen mit derselben.

Nach vollendeter Wirkung wird die Kohle durch Filtriren von der wasserklaren und geruchlosen Flüssigkeit geschieden. Wird sie hierauf mit Ätzkalilauge behandelt, so zieht diese den Färbestoff aus und liefert eine gefärbte Flüssigkeit; wird diese mit einer Säure neutralisirt, so absorbirt wieder die Kohle den Färbestoff und die Flüssigkeit wird abermals farblos. Die Ursache dieses Vermögens der Kohle scheint in einer ähnlichen Anziehung derselben zu den riechenden und färbenden Stoffen zu liegen, wie diejenige ist, welche die Alaunerde oder die verschiedenen Zeuge zu den Pigmenten haben, wodurch oft die Farbebrühe beinahe wasserklar zurückbleibt. Dieses Vermögen der Kohlenarten wird durch das Entfärben einer verschiedentlich grossen Menge einer bis zu einem gleichen Grade gesättigten schwefelsauren Indigauflösung gemessen.

So absorbirt die Kohle die Farbe der Rosenblätter, des Lackmus, der Indigauflösung in Schwefelsäure, mancher Salzlaugen, des Zuckersaftes, Hirschhornöles u. a. m., den Fuselgeruch des Weingeistes, den Geruch des verdorbenen Wassers, des angebrannten Essiges, vieler Salzlaugen, der schwefligen Säure, der Wanzen, der cariösen Zähne, der brandigen Geschwüre u. a. m. Sie soll sogar verhindern, dass das Fleisch der Gänse, Änten, Schweine u. a. m. den unangenehmen Thrangeruch erhält, wenn man sie in den letzten Tagen der Mastzeit dem Futter dieser Thiere beimengt. Auch Gasarten, z. B. mit Tabakrauch, mit Asanddampf, mit den Ausdünstungen von faulendem Fleische geschwängerte atmosphärische Luft, der übelriechende Athem u. d. m., verlieren dadurch den Geruch.

Die Kohle verliert die Farbe und Geruch benehmende Eigenschaft, wenn sie einige Zeit zu diesem Zwecke gebraucht, und mit den färbenden und riechenden Theilen gesättiget worden ist, erhält dieselbe durch Ausglühen zwar wieder, aber nicht mehr in dem früheren Grade, wahrscheinlich weil ihre Poren durch die aufgenommenen und beim Ausglühen verkohlten färbenden und riechenden Substanzen verstopft worden sind. Kohle, welche feucht geworden ist, zeigt diese Eigenschaft ebenfalls in einem geringeren Grade. Endlich benimmt die

Digitized by Google

Kohle, insbesondere die thierische, einigen Flüssigkeiten ihren Geschmack und die letztere zersetzt selbst diejenigen aufgelösten Metallsalze, welche mit Cyan oder Blausäure unlösliche Verbindungen geben, indem sie die Metalle oder Metalloxyde ausscheidet. — Wegen ihrer Porosität ist die Kohle ferner auch im Stande, Gasarten und Dämpfe unter Wärmeentwicklung einzusaugen, und dann durch Glühen oder in der Guericke'schen Leere beinahe ganz, in Gasarten oder Dämpfen anderer Art und im Wasser aber nur zum Theil wieder fahren zu lassen.

Frisch bereitete, der Atmosphäre ausgesetzte Kohlen verschlucken daher unter Wärmeentbindung die atmosphärische Luft, werden feucht und verbrennen nicht selten; und zwar anfangs langsam mit dem Oxygen der absorbirten Luft und des verschluckten Wassers, alsbald entzünden sie sich aber und verbrennen rasch mit dem Oxygen der Atmosphäre zu Asche. Dabei entwickelt sich anfangs Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Stickgas, welche zusammen in Form eines Dampfes einen Rauch bilden; bei der späteren raschen und vollkommenen Verbrennung aber nur Kohlensäure und Stickgas.

Wegen der vielfältigen technischen und pharmaceutischen Verwendbarkeit der Kohle, der Anwendung des Reissbleies für sich *(Pulvis Graphitae)* und im *Aethiops Graphitae,* mit Quecksilber abgerieben, als Arzneimittel, ferner zu Passauer Tiegel, Ofenschwärze, Schreib- und Zeichenmaterial u. s. f., und dem Gebrauche des Holzes und der meisten Kohlenarten als Brennmaterial ist der Kohlenstoff einer der wichtigsten Grundstoffe; als Diamant ist er ohnediess schon sehr geschätzt, er verdient aber eine noch grössere Werthschätzung als Hauptnahrungsstoff aller vegetabilischen und als Bestandtheil der animalischen Nahrungsmittel. Die vegetabilische und animalische Kohle, wie Kieferkohle *(Pulvis carbonis Pini),* die Lindenkohle *(Pulvis carbonis Tiliae),* die Buchenkohle *(Pulvis carbonis Fagi),* die Kohle des Meerschwamms *(Pulvis carbonis Spongiae)* und die Fleischkohle *(Pulvis carbonis animalis),* wird überdiess als äusseres und inneres Arzneimittel häufig benützt.

Letztere wird gegenwärtig zu diesem Zwecke aus Kalb- oder Rindfleisch, welches vom Fette gereinigt, mit $^1/_3$ seines Gewichts

Digitized by Google

Knochen gemengt, in kleine Stücke zerhackt und in einer Kaffeetrommel unter beständigem Umdrehen über gehörig starkem Feuer nicht völlig verkohlt worden ist, dargestellt. Sie muss noch einige flüchtige und leicht entzündliche Bestandtheile enthalten, sonst ist sie unwirksam. Noch ausgebreiteter ist die medizinische Anwendung der Verbindungen des Kohlenstoffs, welche mitunter starke, mit Stickstoff narkotische Gifte sind.

131. Der Kohlenstoff hat eine ausgezeichnet grosse, in der Weissglühhitze beinahe die nächste, Verwandtschaft zum Oxygen und bildet durch unmittelbare Vereinigung zwei feste gasförmige Verbindungen: das Kohlenoxydgas und die Kohlensäure. Unter besonderen Umständen geht der Kohlenstoff mit Oxygen noch drei andere binäre, feste Verbindungen ein, welche die Kleesäure, Krokonsäure und Honigsteinsäure darstellen.

Kohlenoxdgas *(Oxydum Carbonii)* C = 17,6437 43,323 C + 56,677 O.

Dieses Gas wurde 1799 von Priestley und Woodhous entdeckt und für oxydirtes Kohlenwasserstoffgas gehalten, durch Cruikshank, Clement und Desormes ist es erst genau bekannt geworden. Das gasförmige Kohlenoxyd wird entweder durch directe Bildung, als beim Glühen schwer reducirbarer Metalloxyde, wie des Eisen-, Zink-, Manganoxyds u. m. a., mit frisch ausgeglühter Kohle oder Reissblei, wobei sich anfangs kohlensaures Gas, später Kohlenoxydgas entwickelt; beim unvollkommenen und langsamen Verbrennen der Kohle in sparsam erneuerter atmosphärischer Luft ist dasselbe in dem Kohlendampfe, der sich entwickelt, enthalten; oder durch Carbonisation, indem man kohlensaures Gas durch eine mit Kohlenpulver gefüllte heftig glühende Röhre leitet, oder indem man kohlensaures Kali, Natron, Baryt, Kalk mit gereinigter Kohle glüht; durch unvollkommene Desoxydation, wenn kohlensaure Verbindungen mit leicht oxydirbaren Metallen wie mit Eisenfeile erhitzt werden, oder wenn kohlensaures Gas durch elektrische Funken erzeugt wird.

Das reine Kohlenoxyd ist ein farbloses, permanent elastisches, geschmackloses Gas, hat einen eigenthümlichen aber schwachen Geruch, ein spec. Gewicht von 0,97269, ein Liter wiegt bei 0° C. 28″ B. 1,26360 Gramm, eine lichtbrechende Kraft von 1,157 ist also leichter als atmosphärische Luft und bricht das Licht stärker. Zum Athmen ist es untauglich. Rein eingeathmet tödtet es schnell. Der Kohlendampf, welcher aus dieser Gasart nebst mehren andern gasförmigen Kohlenstoffverbindungen und Stick-

Digitized by Google

gas besteht, mit atmosphärischer Luft eingeathmet, verursacht anfangs Schwere des Kopfes, einen starken Kopfschmerz, ein Gefühl von Druck in der Schläfengegend, Schwindel, Ohrensausen, Betäubung, endlich Asphyxie, auf welche der Tod folgt. Das Kohlenoxydgas unterhält die Verbrennung nicht, brennt aber mit blauer schwach leuchtender Flamme unter Bildung von kohlensaurem Gas. Dieses Gas, welches im Anfange des Verbrennens des Kohlenstoffs gewöhnlich gebildet wird, verursacht durch sein weiteres eignes Verbrennen eine blaue Flamme und den Flammensaum, welchen man, ungeachtet der vollkommenen Feuerbeständigkeit des Kohlenstoffs, um ihn bemerkt. Wird ein Gemenge von gleichen Rthlen. Oxygengas und Kohlenoxydgas entzündet, so detonirt es unter Erzeugung von kohlensaurem Gas. 100 Rthle. Kohlenoxydgas verzehren 50 Rthle. Oxygengas und verdichten sich zu 100 Rthlen. kohlensaurem Gas. Es hat gar keine Eigenschaft einer Säure, verbindet sich nicht mit Salzbasen, und mit Wasser nur sehr schwierig, 100 Mass von 18° absorbiren 6,2, während 100 Mass Alkohol 14,5 davon verschlucken. — Mit trocknem Chlorgas bildet es unter Mitwirkung des directen Sonnenlichts eine ternäre, der sauren Natur sich nähernde, Verbindung, das *Phosgengas*, es hat aber, so wie das Kohlenoxydgas, selbst keine Anwendung. Das Licht, die Wärme, die Elektricität, das Hydrogen, der Kohlenstoff, die Kohle, der Phosphor, der Schwefel, das Jod verändern das Kohlenoxydgas nicht; aber erhitztes Kalium und Natrium zersetzen es, ersteres unter Feuererscheinung, indem sie sich oxydiren und Kohle ausscheiden.

Kohlensäure. *(A. carbonicum)* $\dot{C} = 27{,}6437$; 27,651 C + 72,349 O.

132. *Kohlensaures Gas, künstliche, fixe, mephitische Luft, Luftsäure, Kreidensäure, Spiritus sylvestris, Gas sylvestre, vinorum, musti, Aër factitius, Spiritus mineralis elasticus, Aër fixus, Gas acidi carbonici, Gas carbonicum.*

Dieses Gas wurde unter allen Gasarten zuerst von der atmosphärischen Luft unterschieden. Paracelsus und van Helmont kannten dasselbe schon, Boyle lehrte es aber im Jahre 1664 aus dem kohlensauren Kalk durch Säuren auszuscheiden, und Black trennte es sodann von andern kohlensauren Verbindungen und trug das meiste zur Kenntniss desselben bei. Hoffmann zeigte im Anfang des 18. Jahrh. seine Anwesenheit in den Mineralwäs-

Digitized by Google

sern; seine saure Natur erkannte zuerst Keir; Lavoisier wies seine Zusammensetzung nach und Clement und Desormes, Tenant, Allen und Pepis, Th. von Saussure mittelten das quantitative Verhältniss der Bestandtheile aus.

Die Kohlensäure kommt in der Natur sehr häufig vor. Sie findet sich im gasförmigen Zustande in der atmosphärischen Luft, aber nur in geringer Menge, reichlicher in manchen Grotten vulkanischer Gegenden, z. B. in der Hundsgrotte zu Puzole, in mehreren Höhlen in Siebenbürgen, an tiefen Orten, in Brunnen, Kellern, in mehreren Gruben (als böser Schwaden). Sie verdankt ihre Entstehung der Verbrennung, der Gährung, der Vegetation und Respiration — die ausgeathmete Luft enthält beinahe 0,03, während in der eingeathmeten nur 0,01 davon enthalten ist — sie entbindet sich beim Kalkbrennen u. dgl. m. Man findet sie im Magen der Leichname. Die Kohlensäure ist in allen Wassern, am meisten in den Säuerlingen, einigen Stahl- und in den alkalischen Wassern enthalten. Sie macht einen Bestandtheil aller kohlensauren Salze, und folglich der Hüllen der Mollusken, der Crustaceen u. s. w. und der Knochen der höheren thierischen Organismen aus, indem die ersteren kohlensauren Kalk als Basis, die letzteren denselben in ziemlicher Menge enthalten.

133. Die Kohlensäure wird erzeugt, *a)* durch Verbrennen von Kohle in Oxygengas, wobei, wenn beide rein waren, das Volumen des Oxygengases gar nicht verändert wird; *b)* wenn man mit dem bei der geistigen Gährung, z. B. des Bieres, sich bildenden Schaume Flaschen ganz voll füllt, so bleiben diese nach dem Zusammenfliessen des Schaumes mit Kohlensäure gefüllt; im Grossen, wenn man das bei der weingeistigen Gährung in sehr grosser Menge sich entwickelnde Gas in grossen Gasbehältern auffängt; *c)* wenn man kohlensaure Salze durch Feuer oder durch eine stärkere Säure zerlegt. Man bedient sich dazu gewöhnlich des kohlensauren Kalks. Gröblich gestossene Stücke von Marmor, Kalkstein oder Kalkspath werden in einer Entbindungsflasche allmälig mit ver-

Digitized by Google

dünnter Salzsäure übergossen, die sich entbindende gasförmige Kohlensäure wird über gewärmtem Wasser aufgefangen. Man verwendet dazu ein geräumiges Gefäss, in welchem man den gestossenen Kalk mit Wasser ½ Zoll hoch übergiesst; und durch einen genau in den Tubulus eingepassten zu einer Röhre ausgezogenen Glastrichter, welcher bis unter die Oberfläche des Wassers reicht, und durch einen Glasstöpsel geschlossen oder geöffnet werden kann, wird in Zwischenräumen Salzsäure eingetragen, bis keine Gasentwicklung mehr Statt findet. Die Zerlegung geschieht durch die einfache Wahlverwandtschaft und es bleibt salzsaurer Kalk aufgelöst zurück.

Wegen der leicht zu rasch werdenden Gasentbindung muss jene Vorrichtung, gröblich gestossener Kalk und die Säure in kleinen Parthien angewendet werden. Weil die Schwefelsäure mit Kalk schwer löslichen Gyps bildet, welcher sich zu Boden setzt, und die weitere Berührung der Säure mit dem noch unzerlegten sich am Boden befindenden kohlensauren Kalk hindert, so hat Salzsäure, ungeachtet sie theurer ist, den Vorzug.

134. *Die Kohlensäure* ist ein farbloses, durchsichtiges Gas, hat eine lichtbrechende Kraft = 1,00476, ein spec. Gewicht = 1,52400, ein Liter wiegt bei 0° C. 28″ B. 1,97978 Gramm, hat einen stechenden Geruch, einen sauren, wenig zusammenziehenden Geschmack, ist aber nicht permanent elastisch, indem es unter einem Drucke von 30 Atmosphären bei 0° C. eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit darstellt, welche in der Kälte nicht erstarret, und das Licht viel schwächer, als Wasser, bricht. Es röthet die Lackmustinctur, die Röthe verschwindet aber an der Luft und durch Erwärmen. Die Thiere, welche das kohlensaure Gas einathmen, werden alsbald asphyctisch, atmosphärische Luft, welche nur 0,10 von diesem Gase enthält, bewirkt ebenfalls Asphyxie, die Lungen werden dabei in leichterem Grade entzündet. Auf der Haut verursacht es ein leises Prickeln, welches bald in ein wohlthätiges Wärmegefühl und zuletzt in Schweiss übergeht. Brennende Körper verlöschen sogleich in diesem Gase, welches auch nicht zu brennen im Stande ist.

Digitized by Google

Mit Baryt- oder Kalkwasser gerüttelt, gibt das kohlensaure Gas einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt oder Kalk, letzterer ist aber bei Überschuss der Kohlensäure, als saurer kohlensaurer Kalk wieder löslich. Die Sättigungscapacität der Kohlensäure ist die Hälfte ihres Oxygengehaltes. Durch fortgesetztes Elektrisiren zerfällt dieses Gas in Oxygengas und Kohlenoxydgas, durch Elektrisiren mit Hydrogen, mit Quecksilber und andern leicht oxydirbaren Metallen, durch Glühen mit Hydrogen, Kohle, Eisen und Zink, welche zum Oxygen eine grössere Verwandtschaft als Kohlenoxydgas haben, wird es in Kohlenoxydgas und Wasser oder in Kohlenoxydgas und die Oxyde der genannten Metalle zersetzt; alle O. entziehen dem kohlensauren Gas, unter Abscheidung von Kohle, erhitztes Kalium und Natrium, wobei ersteres glühet, und beide zum Theil in kohlensaure Oxyde verwandelt werden, und Phosphor, Bor, wenn diese zwei Grundstoffe in der Glühhitze mit der an ein feuerfestes Alkali gebundenen Kohlensäure zusammentreffen. Das kohlensaure Gas wird zu Gasbädern, zu Gasdouchebädern benutzt, und häufig als erregendes antiseptisches äusseres Arzneimittel benützt, indem man es aus Entbindungsflaschen über die kranken Theile streichen lässt, oder Umschläge von gährenden Massen darüber macht; auch lässt man ein Gemenge aus 20 Mass atmosphärischer Luft und 1 Mass kohlensaures Gas in Lungenkrankheiten einathmen.

135. Ein Rthl. Wasser absorbirt bei dem gewöhnlichen Therm. und Barometerstande 1,00 Rthl. kohlensaures Gas, bei niedrigerer Temperatur und bei vermehrtem Drucke aber eine weit grössere Menge, so dass man 1 Mass Wasser mit 2 und mehre Masse kohlensaurem Gas durch verstärkten Druck mittelst besonderer Vorrichtungen vereinigen und dadurch künstliche Säuerlinge darstellen kann.

Die wässrige Kohlensäure, kohlensaures Wasser wird gewöhnlich auf folgende Weise bereitet. Man leitet das auf gewöhnliche Art entbundene kohlensaure Gas durch

Digitized by Google

einen dünnen Brei von kohlensaurem Kalk und Wasser, (um das allenfalls mit übergehende salzsaure Gas zu entfernen) und fängt es in einer mit kaltem Wasser gefüllten Flasche auf. Ist diese bis zur Hälfte damit angefüllt, so verschliesst man die Flasche unter dem Spiegel der pneum. Wanne mit einem Korkstöpsel und schüttelt sie einige Zeit; hierauf öffnet man die Flasche wieder, wobei die atmosphärische Luft mit Zischen hineinfährt, (weil durch die Absorption eines Theils der Kohlensäure der Gegendruck vermindert worden ist) und durch ihren starken Druck das Verschlucken der noch übrigen Kohlensäure befördert; daher man auch den Kork von Zeit zu Zeit so lange lüftet, als noch beim Öffnen der Flasche ein Eindringen der Luft zu bemerken ist. Man erhält so eine wässrige farblose Flüssigkeit, welche den stechenden Geruch des Gases einen prickelnden, erfrischenden, angenehm stechend säuerlichen Geschmack hat, ein spec. Gewicht = 1,0018 hat, Lackmus röthet, und beim Rütteln oder Ausgiessen perlt und schäumt, das aufgenommene Gas aber überhaupt leicht durch Aussetzen an die Luft, durch Erhitzen oder Gefrieren, durch Verdünnung der Luft, oder durch Auflösen anderer Körper in derselben wieder fahren lässt.

136. *Säuerlinge* sind solche Mineralwässer, welche die Kohlensäure, als freie Säure, in grosser Menge enthalten. Die Menge der Kohlensäure muss in 1 Pfund Wasser wenigstens 12 K.Zoll betragen. Die Menge der festen Bestandtheile und ihre Qualität verursachen zwar wesentliche, doch nur untergeordnete Verschiedenheiten in dem chem. und medizinischen Charakter derselben. Ihr Geschmack ist mehr oder weniger stechend salzig, in der Regel sind sie geruchlos, sie prickeln aber in der Nase. Sie haben über der Wasserfläche eine Gasschichte von freier Kohlensäure; an der Luft perlen sie, treiben kleine Gasbläschen, die sich theils ansetzen, theils zerspringen; beim Rütteln, Ausgiessen, oder beim Auflösen von Zucker oder Salzen bringen sie ein Aufschäumen durch die Entwicklung von kohlensaurem Gas hervor. Sie se-

Digitized by Google

tzen einen farblosen oder ocherartigen Niederschlag ab; Lackmustinctur wird darin roth, im Kalkwasser verursachen sie einen weissen Niederschlag — kohlensauren Kalk. — Nebst der freien Kohlensäure enthalten sie viele kohlensaure, salzsaure, schwefelsaure Salze, auch Eisenoxyd und noch einige unbedeutende Beimischungen. Solche Mineralwässer sind das *Selter-, Rohitscher-, Pyrmonter-, Eger-, Johannisbergerwasser* u. dgl. m. Zur *Nachbildung* dieser Mineralwässer, welche der Kunst leicht gelingt, bedient man sich der verschiedenartigsten Apparate, Pumpen und hydraulischen Pressen, um das kohlensaure Gas in fein vertheiltem Zustande als Gasbläschen und unter einem sehr starken Drucke mit dem, bereits mit dem Salze geschwängerten, Wasser in Berührung zu bringen. Dadurch wird das Wasser oft mit einem weit grösseren Verhältnisse Kohlensäure geschwängert, als die natürlichen Mineralquellen gewöhnlich enthalten; das Wasser kann sogar mit seinem 6fachen Volumen kohlensauren Gas auf diesem Wege vereiniget werden.

Nach Beobachtungen, die Desportes mitgetheilt hat, scheint es, als ob diese künstlichen Mineralwässer manchmal bei empfänglichen Individuen Wirkungen hervorbringen, die sich von denen, die man bei dem Gebrauche der natürlichen Wässer beobachtet, sehr unterscheiden. Er hat bei vier Personen unmittelbar nach dem Gebrauche des künstlichen Selterwassers Angstgefühl in den Präcordien, Ohnmachten mit Gehirncongestion und Lividität der Lippen, die den Symptomen, welche die Asphyxie durch das kohlensaure Gas darbiethet, sehr analog waren, eintreten sehen. Auch nach Osann wirkt das von Struve bereitete Selterwasser viel durchgreifender und stürmischer als das natürliche.

Das kohlensaure Wasser, welches keine oder nur die dem Wasser gewöhnlichen Salze enthält, verdient eine häufigere Anwendung und ist öfter dem River'schen Tranke vorzuziehen. Wenn darin kohlensaure Magnesia aufgelöst wird, so ist es ein vorzügliches, Säure schluckendes und krampfstillendes Magenmittel. Der Champagner und alle mussirenden geistigen Getränke verdanken ihre angenehmen Wirkungen dieser Säure.

Digitized by Google

137. Die Kohlensäure vereinigt sich mit den meisten salzfähigen Grundlagen und bildet mit ihnen die kohlensauren Salze. Ihre Verwandtschaft zu den Basen ist aber nur gering und sie ist nicht im Stande bei gleichen Mischungsgewichten die Alkalien zu neutralisiren. Alle einfach und basisch kohlensauren Salze sind im Wasser unlöslich, nur das kohlensaure Ammoniak, Kali, Natron und Lithion sind ausgenommen; die zum Theil durch die Vermittlung des Wassers bestehenden sauren kohlensauren Salze sind alle auflöslich. Die auflöslichen kohlensauren Salze, so wie die freie Kohlensäure, werden durch den weissen, in Überschuss der Kohlensäure oder in Salzsäure löslichen Niederschlag erkannt, den sie mit Kalk, Baryt, Strontianwasser hervorbringen. Wegen ihrer geringen Verwandtschaft wird sie als Gas, unter Aufbrausen, mit dem ihr eigenen prickelnden Geruche durch die meisten übrigen Säuren ausgeschieden, und durch höhere Temperatur ebenfalls von mehreren Basen in Gasform getrennt. Mehrere organische Flüssigkeiten, insbesondere der Weingeist, verschlucken die freie Kohlensäure.

138. Mit dem Hydrogen vereinigt sich der Kohlenstoff in mehrfachen Verhältnissen, darunter sind solche Verbindungen, welche gleich zusammengesetzt scheinen, und doch verschiedene Eigenschaften haben, indem die relative Atomenzahl der beiden Stoffe gleich, die absolute aber ungleich ist, sie sind polymere Verbindungen.

Bei der Zerlegung organischer Körper, welche beinahe insgesammt Kohlenstoff und Hydrogen enthalten, durch Schwefelsäure, durch die Fäulniss oder durch das Feuer, die trockene Destillation, erhält man nebst einer starren Verbindung von Kohlenstoff mit einem kleinen Verhältnisse Hydrogen oder der vegetabilischen Kohle, auch gasförmige chemische Verbindungen derselben, welche unter dem Namen gekohltes Wasserstoffgas oder schweres brennbares Gas schon lange bekannt sind.

Erstes Kohlenwasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Maximum oder Sumpfgas, $CH^4 = 10{,}13962 - 75{,}384\,C + 24{,}616\,H$,

entwickelt sich bei der Fäulniss organischer Körper unter Wasser, also in Sümpfen, vorzüglich bei heissem Wetter (Sumpfluft), dann

Digitized by Google

in Schachten und Stollen, vorzüglich der Kohlenbergwerke (schlagende Wetter); es strömt an einigen Orten aus der Erde, z. B. am Zuge bei Kis-Saros in Siebenbürgen (Gasbrunnen). Es bildet sich beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Salzsäure, in verdünnter Schwefelsäure, oder man bereitet es durch die trockene Destillation von Harz, Holz, Steinkohlen, Knochen, durch Glühen von essigsauren Salzen, durch Leiten der Dämpfe des Äthers, Alkohols oder Terpenthinöls, des Steinkohlengases durch glühende Röhren, oder man fängt die Sumpfluft über stehenden Wässern auf. Letzteres ist das reinste, die übrigen Bereitungsarten liefern ein mit Kohlensäure, Kohlenoxydgas und ölbildendem Gas vermengtes Kohlenwasserstoffgas, von welchem es nur zum Theil durch Kalkwasser, Kalium und Chlor befreit werden kann.

Das Hydrogenprocarbonid ist ein farb- und geschmackloses Gas von schwachem widerlichen Geruch, von 0,5590 specifischem Gewicht, ein Liter wiegt 0,72619 bei 0° C. 28″ B., ist zum Athmen untauglich und bildet mit andern organischen Ausflüssen das Sumpfmiasma, unterhält das Verbrennen nicht, brennt jedoch mit sehr heller gelblicher Flamme, bricht das Licht mehr als noch einmal so stark als atmosphärische Luft, und explodirt, mit Oxygengas oder atmosphärischer Luft gemengt, heftig, bildet dabei Wasser und nach dem quantitativen Verhältnisse des Gemenges bald Kohlenoxydgas, bald Kohlensäure. Auch mit Chlor verbrennt es zu Salzsäure und Kohle. Ein Mass Kohlenstoffdunst und 2 Mass Hydrogen bilden 1 Mass Kohlenwasserstoffgas, wie die Zerlegung durch fortgesetztes Elektrisiren zum Theile erweist. 100 Rthle. Wasser nehmen nur 5 Rthle. von diesem Gase auf.

Zweites Kohlenwasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum, ölbildendes Gas *(Gas oleigenum)*

$C^1 H^1 = 17{,}78342 - 85{,}964\ C + 14{,}036\ H.$

Es wurde von Bondi, Deyman, Troostwyk, Lourenbourgh und Brodlik den sogenannten Holländischen Chemisten i. J. 1794 entdeckt. Es bildet sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen, beim Erhitzen der Steinkohlen, Torf, oder beim Erhitzen von Weingeist, Äther mit überschüssiger Schwefelsäure. Man bereitet es gewöhnlich im Kleinen auf letztere Weise, indem man 1 Thl. Alkohol mit 4 Thl. concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Glasretorte, welche mit einer Gasentbindungsröhre versehen ist, zum Kochen erhitzt, und fängt das sich entbindende Gas über Wasser auf. Man muss es aber sodann mit kaltem Wasser, mit Ätzkalilauge oder Kalkmilch schütteln, damit die schweflichte Säure abgeschieden werde. Da der Weingeist

Digitized by Google

aus Kohlenstoff, Hydrogen und Oxygen in einem Verhältniss besteht, dass er in 2 M. G. ölbildendes Gas und 1 Atom Wasser zerfallen kann, so entzieht ihm die Schwefelsäure wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser das Hydrogen und Oxygen in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältnisse, der Kohlenstoff bildet mit dem Hydrogen das ölbildende Gas und es erzeugen sich noch andere Producte, nemlich Weinöl, Äther, eine kohlige und harzige Masse u. s. w., welche die Schwefelsäure zum Theil in schweflige Säure und sich selbst zum Theil in Kohlensäure umwandelt. Dieses Gas kommt in vielen Eigenschaften mit dem vorigen überein, unterscheidet sich aber durch seine geringere lichtbrechende Kraft = 1,8186, durch sein grösseres specifisches Gewicht 0,98039, ein Liter wiegt bei 0° C. 28″ B. 1,27361, durch seine grössere Auflöslichkeit in Wasser und Schwefelsäure, indem 100 Rthle. Wasser 15,5 Rthle., 100 Rthle. Schwefelsäure in 24 Stunden 700 Rthle., in 18 Tagen 8470 Rthle. davon aufnehmen; es leuchtet stärker mit blassgelber Flamme beim lebhaften Verbrennen (Steinkohlengas). Gleiche Rthle. Hydrogengas und Kohlenstoffdunst geben nur ½ Rthl. ölbildendes Gas, wie es sich bei der Zerlegung durch Elektricität ebenfalls zum Theil nachweisen lässt.

Ein Gemenge von 1 Rthle. ölbildendem Gas mit 3 Rthl. Oxygengas entzündet, verpufft äusserst heftig und zersprengt selbst sehr starke Gefässe, indem dabei Kohlensäure und Wasserdampf entstehen, welche einen viel grösseren Raum zu ihrer Ausdehnung benöthigen. Mit Chlorgas vereiniget es sich sehr schnell bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre und sie verdichten sich zu einem dünn- oder dickflüssigen, perlfarbigen, specifisch leichteren oder schwereren Öle, als Wasser, welches der officinellen schweren Salznaphta ähnlich, ein Kohlenstoffhydrogenchlorid ist und zur Benennung des Gases die Veranlassung gab. Durch einen Druck von 30 Atmosphären hat Faraday das Ölgas zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet, welche also gleiche Bestandtheile mit dem Ölgas haben muss; dennoch ist es davon verschieden und ihr Dampf nimmt nur die Hälfte des Raumes ein, den das ölbildende Gas eingenommen hätte; ist also polymer mit demselben. Faraday schied aus dieser tropfbaren Flüssigkeit durch Verminderung des Drucks und gelindes Erwärmen zwei flüchtige in ihren Eigenschaften verschiedene Öle allmälig ab, während der erkaltete Rückstand ein krystallinisches Gefüge annahm, wovon das erste Öl mit dem ölbildenden Gase polymer zu seyn scheint. In demselben Verhältnisse bei verschiedener absoluter Atomenzahl zusammengesetzt und verschieden in der Form und ihren Eigenschaften sind die Krystalle des *Rosenöls*, das *Weinöl* und die krystallinische Materie des *Weinöls*. Das *Paraffin*, das *Eupion*, das *Kreosot*, das *Picamar* sind von Dr

Reichenbach aus dem vegetabilischen und thierischen empireumatischen Öle und dem Steinkohlentheere durch die Destillation isolirt dargestellte Substanzen, wovon ersteres mit dem Ölgas polymer zu seyn scheint, das zweite oder das Edelfett, das Kreosot, welches sich nebst andern Eigenschaften noch dadurch auszeichnet, dass es die Fäulniss anderer Körper verhindert und daher auch mumificirender Stoff heisst, und das Picamar sind noch nicht genau erforscht. *Steinkohlencampher*, die beiden *Naphtaline A* und *B* bilden sich analog dem Paraffin, Eupion, Kreosot und Picamar bei der unvollständigen Verbrennung organischer Körper; Ersterer ist darum im Russe, besonders im Kienrusse und im Steinkohlentheere enthalten und wurde durch Destillation zuerst von Garden daraus abgeschieden. Sie scheinen beide aus 5 At. Kohlenstoff und 4 At. Hydrogen zu bestehen. Auch das *Steinöl* von *Amiano* im Herzogthume Parma, das *Terpenthinöl*, das *Citronenöl* sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Hydrogen. — Das erste und zweite Kohlenwasserstoffgas, zum Theil auch das Kohlenoxydgas liefern die Flamme beim Verbrennen organischer Körper, welche um so leuchtender ist, jemehr ölbildendes Gas vorhanden ist. Aus diesem Grunde geben Steinkohlen, Fette, Theer, ätherische Öle, Harze u. s. w. die hellste Flamme, während Holz eine schwach leuchtende Flamme liefert; daher die Anwendung der ersteren zur Gasbeleuchtung.

139. *Jede thierische Kohle* ist eine Verbindung von Stickstoff mit Kohlenstoff, nur enthält sie wenig Stickstoff und gibt beim Verbrennen auf 85 Rthle. Kohlensäure 15 Rthle. Stickgas.

Cyan. Cy = 32,9911 — 53,662 N + 46,338 C.

140. *Cyanogen, Radical der Blausäure, Blaustoff.* Gay-Lussac entdeckte es 1815; es bildet sich beim Glühen von Stickstoffkohle mit fixen Alkalien in verschlossenen Gefässen, oder von stickstoffhaltigen thierischen Substanzen mit Pottasche in eisernen Kesseln, beim Glühen von Salmiak, Kohle oder Reissblei mit fixen Alkalien, oder wenn man Stickgas, atmosphärische Luft oder Ammoniak über ein Gemenge von glühendem kohlensauren Kali und Kohle leitet, beim Erhitzen des kleesauren Ammoniaks und beim Glühen einer Verbindung von Ammoniak mit einem kleesauren Metalloxyde. Man kann das Cyan rein in Gasgestalt erhalten, wenn man es von dem Cyankalium auf Eisen (Berlinerblau), dann auf Quecksilber (Quecksilber-

Digitized by Google

cyanid) überträgt, darauf aus dem gut getrockneten Quecksilbercyanide durch Erhitzen in einer Gasentbindungsretorte ausscheidet und über Quecksilber auffängt.

Beim Erhitzen fängt das Quecksilbercyanid an sich zu schwärzen, wie eine thierische Substanz, schmilzt dann, entwickelt zugleich Cyangas, Quecksilberdampf, welche übergehen, etwas Cyanquecksilber sublimirt sich und eine, ein doppelt so grosses Verhältniss Stickstoff, als die gewöhnliche Thierkohle, haltige kohlige Masse bleibt in der Retorte zurück.

141. *Das reine Cyan* ist ein ungefärbtes, eigenthümlich und durchdringend riechendes Gas von 1,81879 specifischen Gewichts, ein Liter wiegt bei 0° C. 28″ B. 2,36275; durch starke Kälte und Druck wird es tropfbarflüssig und starr, die Flüssigkeit ist farblos, durchsichtig von 0,9 specifischen Gewichts und sehr flüchtig; lässt sich in Berührung mit Oxygen entzünden und brennt mit carmoisinrother Flamme. Lässt man durch ein Gemenge von 1 Rthle. Cyangas und 2 Rthle. Oxygengas in dem Voltaschen Eudiometer den elektrischen Funken schlagen, so verpufft es mit einer ausserordentlichen, der Eudiometerröhre gefährlichen Heftigkeit, und liefert 2 Rthle. Kohlensäure und 1 Rthl. Stickgas. Eingeathmet wirkt es höchst giftig. Wasser absorbirt sein $4\frac{1}{2}$faches Alkohol, sein 23 faches Vol. Cyangas, und erhält dadurch den Geruch des Gases und einen eigenthümlich stechenden Geschmack, röthet Lackmus, die Röthe verschwindet aber bald wieder, ist frisch bereitet wasserhell, färbt sich aber schon nach einigen Tagen gelb, später braun, und setzt eine braune Substanz ab. Das Wasser, und zum Theil auch das Cyan werden hier zersetzt, es bilden sich Cyansäure, Blausäure, daher die saure Reaction, sodann Kohlensäure und Ammoniak, unter Ausscheidung einer Stickstoffkohle nach Braconnot Azulminsäure, welche in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, desgleichen in Ätzkalilauge löslich ist, und eben so zusammengesetzt seyn soll wie Cyan, wodurch es mit demselben metamer wäre. Durch den elektrischen Funken zerfällt das Cyan in Kohle und ein gleiches Volum Stickstoffgas über glühen-

Digitized by Google

des Kupferoxyd geleitet, verwandelt es sich in 2 Volume kohlensaures Gas und 1 Volum Stickgas. Das wässrige Cyan ist metamer mit Oxamid.

142. Das Cyan kann sich fast mit allen nicht metallischen Grundstoffen zu ternären Verbindungen vereinigen. Wässriges Ammoniak nimmt das Cyan reichlich auf, wobei es, besonders beim Erwärmen und Verdampfen in Stickstoffkohle, blausaures und kleesaures Ammoniak und Harnstoff zerfällt. Mit den Metallen bildet es zuweilen unter Feuererscheinung die Cyanmetalle. Diese sind mit den Chlor-, Brom-, Jodmetallen isomorph. Das Cyan verhält sich also fast wie ein einfacher Körper. Es findet bis jetzt im isolirten Zustande keine arzneiliche Anwendung, aber mit Hydrogen zu Blausäure und mit den Metallen zu Cyaniden verbunden, wird es nicht selten verwendet.

Die Cyansäure (*Acidum cyanicum*) $\dot{C}y = 42{,}9911$, wurde von Wöhler entdeckt. Sie bildet sich, wenn Cyangas oder Metallcyanide mit Wasser und Alkalien unter günstigen Umständen zusammentreffen, oder wenn man Cyanmetalle mit hoch oxydirten Körpern: Salpeter, Braunstein zusammenbringt. Aus den dadurch erhaltenen cyansauren Alkalien wird durch verdünnte Schwefelsäure, krystallisirte Kleesäure und einige andere Säuren, die Cyansäure ausgeschieden oder sie wird durch Wärme allein von dem Silberoxyd, dem Quecksilberoxyd, des cyansauren Silber- oder Quecksilberoxydes getrennt, oder es werden durch eine geringere Menge Hydrothionsäure, als zur Zerlegung erfordert wird, die Metalloxyde ausgeschieden. Sie entwickelt sich als Gas oder Dampf, der einen stechendsauren, zu Thränen reizenden, der schwefligen und Essigsäure ähnlichen Geruch hat, röthet den Lackmus stark, verbindet sich mit Wasser. Die wässrige Cyansäure als einfaches Hydrat (aus Cyanursäure bereitet) hat denselben Geruch, ihr Dampf erregt Brennen auf den Händen, ein Tropfen auf die Haut gebracht, macht eine weisse Blase, sie schmeckt und reagirt stark sauer. Sie verwandelt sich sehr leicht und rasch bei der gewöhnlichen Temperatur in unlösliche Cyanursäure. Die mit mehr Wasser verdünnte Säure zerfällt in unlösliche Cyanursäure, kohlensaures Ammoniak und Harnstoff. — Mit Basen bildet sie die cyansauren Salze, welche sich zum Theil krystallisiren lassen, zerfallen aber leicht beim Auflösen im Wasser in ammoniakhaltige kohlensaure Salze. Die cyansauren fixen Alkalien entwickeln Kohlensäure und hinterlassen eine ammoniakhaltende Verbindung. Sie

Digitized by Google

bilden mit Eisensalzen kein Berlinerblau, in der Hitze werden sie grösstentheils ohne Verpuffung zersetzt.

Die Knallsäure *(Acidum fulminans)* Cy = 42,9911

wurde zuerst von Liebig als Säure erkannt, der sie auch mit Gay-Lussac genau erforscht hat. — Sie bildet sich, wenn salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger Salpetersäure und Alkohol erwärmt werden und bildet mit diesen Oxyden den schwerlöslichen Niederschlag. Isolirt ist diese Säure noch nicht dargestellt, man kennt aber viele knallsaure Salze, aus deren Zersetzung ersichtlich ist, dass sie mit der Cyansäure gleiche Zusammensetzung und gleiche Sättigungscapacität hat, wiewol ihre Salze sich wesentlich von den cyansauren Salzen unterscheiden. Sie verpuffen nemlich durch Druck, Stoss, Reiben, Erhitzen, Berührung mit Vitriolöl, so wie durch die geringste elektrische Spannung unter heftiger Detonation, während die cyansauren Salze sich unter diesen Umständen entweder indifferent zeigen oder nur schwierig ohne Explosion zersetzt werden. (Frictionsfeuerzeuge). Bei sehr vorsichtiger, gelinder Erhitzung liefern sie nebst den Producten der cyansauren Salze noch Blausäure. Diese beiden Säuren sind, wie es scheint, isomere Verbindungen.

Die Kohlenstickstoffsäure *(Acidum nitro-xanthicum)* besteht aus 31,457 C + 14,766 N + 53,777 O

und wurde von Liebig als Säure erkannt, indem sie früher schon in unreinem Zustande als Welters Bitter bekannt war. Wird nemlich Indigo, Seide, Aloe und andere organische Materie mit mässig concentrirter Salpetersäure digerirt, das Gemische sodann gekocht und Salpetersäure so lange zugesetzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entstehen, so scheidet sich die Säure beim Erkalten der Flüssigkeit in unreinem krystallischen Zustande aus. Durch öfteres Krystallisiren, durch Neutralisation mit Kali und Zerlegung des öfter unkrystallisirten Salzes mittelst einer Mineralsäure, erhält man sehr schöne, glänzende, gelbe Blätterkrystalle, oder rhombische Säulen, welche sehr bitter schmecken, Lackmus röthen, in der Hitze ohne Zerlegung sich verflüchtigen, angezündet mit heller, russender Flamme verbrennen und reine Kohlenstickstoffsäure darstellen. Sie ist im heissen Wasser, Alkohol, Äther leicht auflöslich, Salpetersäure fällt sie aus ihrer wässrigen Auflösung, wird aber durch Waschen wieder davon getrennt. — Mit Basen bildet sie leicht krystallisirbare, theils leicht, theils schwer lösliche gelbe Salze, die beim Erhitzen oder auch durch den Schlag oft heftig detoniren. Braconnot beobachtete, dass sie ein Fieber-

Digitized by Google

mittel und dem Chinin ähnlich sei. Ihre leicht löslichen Salze mit Magnesia u. s. w. sind die empfindlichsten Reagentien auf Kali.

Die *Indigsäure* wurde von Buff entdeckt, besteht aus 48,21 C + 7,55 N + 44,24 O, und wird aus dem Indig durch verdünnte Salpetersäure auf eine ähnliche Weise gewonnen. Sie krystallisirt in schneeweissen Nadeln, schmeckt schwachsäuerlich bitter, röthet schwach Lackmus, ist schwer im kalten, aber in jedem Verhältnisse heissen Wasser und Weingeiste löslich, flüchtig in der Hitze und brennbar. Durch conc. Salpetersäure wird sie mittelst Erhitzen in Kohlenstickstoffsäure verwandelt. Die indigsauren Salze sind meistens gelb, die mit alkalischer Grundlage leicht auflöslich. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie ohne Detonation.

Blausäure, Hydrocyansäure *(Acidum hydrocyanicum)*,

$$\text{Cy}\text{H} = 34{,}239 - 96{,}355\ \text{Cy} + 3{,}645\ \text{H}.$$

143. *Acidum borussicum, A. zooticum.* Sie wurde von Scheele 1782 zuerst in Verbindung mit Wasser dargestellt, doch vermuthete man schon früher, dass das färbende Princip des Berlinerblaues eine Säure seyn möchte. Im reinen wasserfreien Zustande wurde sie von Gay-Lussac 1815 dargestellt, und für eine Verbindung von Cyan mit Hydrogen erkannt. Berthollet, Ittner und Proust lieferten wichtige Aufschlüsse darüber.

Die Blausäure ward zuerst von Böhm im Pflanzenreiche entdeckt, wo sie in den Gattungen von *Prunus* und *Amygdalus*, mit ätherischem Öle verbunden, vorkommt, nach Grassmann auch in der Wurzel von *Pyrus aucuparia* und nach Gärber in der Rinde von *Rhamnus frangula*. Enthalten die vegetabilischen Substanzen kein Wasser (z. B. bittere Mandeln), so sind nur die Grundlagen der Blausäure in denselben vorhanden, und sie wird erst gebildet, wenn Wasser hinzukommt. Sie bildet sich beim Auflösen der im Wasser löslichen Metallcyanide, beim Erhitzen der meisten stickstoffhaltigen thierischen Materien, beim Glühen von Salmiak und Kalk oder Bleioxyd mit überschüssiger Kohle oder bei einiger Berührung des Ammoniaks mit glühenden Kohlen, beim Erhitzen des ameisensauren Ammoniaks in Destillirgefässen.

Digitized by Google

144. Die *reine trockene Blausäure* wird nach Gay-Lussac durch Zerlegung des Quecksilbercyanides mittelst Salzsäure erhalten, und zwar, wenn man ein Gemenge aus beiden in einem Destillirapparate erwärmt, und den entbundenen Blausäuredampf über und durch Kreide und Calciumchlorid in eine kühl gehaltene Vorlage leitet.

Man bedient sich dazu eines Gemenges aus 3 Thl. Cyanquecksilber mit 2 Thl. reiner Salzsäure in einer tabulirten Retorte mit einer 2′ langen und 5‴ weiten in horizontaler Richtung damit verbundenen Glasröhre. In das erste Drittel der Röhre werden trockene Kreide oder Marmorstückchen, und in die übrigen zwei Drittel Chlorcalciumstückchen eingefüllt; die Vorlage wird in eine Frostmischung gebracht, hierauf der Apparat gut verkittet, und sodann sehr gelinde erhitzt; die entbundene Säure wird durch schwaches Erwärmen der Glasröhre in die Vorlage getrieben. Die Zerlegung geschieht durch doppelte Wahlverwandtschaft, das Chlor der Salzsäure verbindet sich mit Quecksilber zu Quecksilberperchlorid, und das H. derselben mit dem Cyan zu Blausäure. Die Kreide in der Röhre nimmt die mit übergehende Salzsäure und das Chlorcalcium das verdampfte Wasser auf. Vauquelin hat zuerst das Cyanquecksilber mit Hydrothionsäure zerlegt, und Trautwein stellt die Blausäure aus dem eisenblausauren Kali durch Zersetzung mittelst englischer Schwefelsäure, die mit gleichen Theilen Wasser früher verdünnt wurde, in Destillirgefässen dar. Andere zerlegen das blausaure Eisenoxydulkali mit Phosphorsäure.

145. Die *trockene Blausäure* ist eine farblose Flüssigkeit mit einem stark betäubenden Geruche, und einem anfangs erfrischenden dann brennenden Geschmacke, welche unter allen bekannten Giften am schnellsten und in der kleinsten Gabe tödtet. Ein Tropfen davon tödtet einen starken Hund. Ihr specifisches Gewicht ist 0,6969 bei 18°, sie siedet schon bei 26,5° und frieret bei — 15° in kleinen Nadeln, nicht selten selbst durch das eigene Verdampfen. Sie röthet Lackmus, die Röthung verschwindet aber bald wieder. Sie zersetzt sich ausserordentlich leicht, oft schon nach einer Stunde, höchstens in vierzehn Tagen ist sie bei gewöhnlicher Temperatur, selbst mit Ausschluss des Lichtes und der Luft ganz braun, es erzeugt sich dabei blausaures Ammoniak u. s. w., die Stickstoffkohle

Digitized by Google

bildet nach und nach einen braunschwarzen Bodensatz. Starke Säuren, Salzsäure, wässerige Schwefelsäure, überschüssige, wässerige, fixe Alkalien, zerlegen sie beim Erwärmen; es bildet sich Ammoniak und Ameisensäure. Mehrere oxydirte Basen bilden damit Metallcyanide und Wasser; leitet man ihre Dämpfe durch eine glühende Porcellanröhre, so zerfällt sie in Cyan- und Hydrogengas mit wenig Stickgas. Der blausaure Dampf, welcher ebenfalls ein gefährliches Gift ist, ein spec. Gew. von 0,94379 bei 0° C. 28″ B. hat, verpufft mit Oxygengas gemengt sehr heftig durch den elektrischen Funken, es bilden sich Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure und Stickgas. An der Luft entzündet, brennt er mit blaurother Flamme, und es erzeugen sich dabei ähnliche Producte. Gegengifte sollen Alkalien, besonders Ammoniak, Chlor vorsichtig und schnell angewendet, Kaffeeaufguss, Terpenthinöl und das Einathmen an Oxygen reicherer Luft seyn; gegen leichtere Vergiftungszufälle sind besonders eiskalte Getränke, ein sehr frischer Luftstrom, Synapismen auf die Extremitäten zu empfehlen.

Wässerige Blausäure.

146. Scheele'sche *Blausäure, medizinische Blausäure, verdünnte Blausäure.* Blausäure und Wasser lassen sich in jedem Verhältnisse mischen, eben so Blausäure und Weingeist; man erhält sie auch mit einer gewissen Menge Wasser oder Weingeist verbunden, wenn man den Mischungen zur Bereitung der Blausäure Wasser oder Weingeist in einem entsprechenden Verhältnisse zusetzt. Die verschiedenen Methoden, welche bisher dazu empfohlen und in Anwendung gekommen sind, sind folgende:

1. Aus *blausaurem Eisenoxydulkali* nach von Ittner. Es werden 4 Theile blausaures Eisenoxydulkali in einer tubulirten Retorte mit einer Mischung aus 2 Thl. conc. Schwefels. und 4 Thl. Wasser übergossen, und bei gelinder Wärme bis fast zur Trockenheit in eine Vorlage abgezogen, welche 6 Thl. Wasser oder Weingeist enthält. Das Product wird über gebrannte Magnesia in eine

Digitized by Google

2 Thl. Weingeist haltende Vorlage rectificirt, bis das Destillat 8 Thl. ausmacht. Diese verdünnte Blausäure hält zwar nicht immer gleiche Procente Blausäure, indessen ist der Unterschied nicht bedeutend, und verschwindet vollends bei ihrer medizinischen Anwendung in noch grösserer Verdünnung.

Die neue preussische Pharm. von 1829 ändert dieses Verfahren darin ab, dass sie nach Schrader vorschreibt, auf 1 Thl blausaures Eisenoxydulkali 2 Thl. Phosphorsäure von 1,125 spec. Gew. mit 3 Thl. Alkohol vermischt anzuwenden, und in einer Vorlage, die 1 Thl. Alkohol enthält, zu destilliren, bis der Rückstand nur noch feucht ist. Der erhaltenen verdünnten Blausäure wird noch so viel Alkohol zugesetzt, dass das Gewicht des Ganzen 6 Thl. beträgt. Es bildet sich hier etwas Äther, der bei der Anwendung der Blausäure wohl zu berücksichtigen ist; übrigens ist diese beinahe dreimal verdünnter als die Ittner'sche. Nach der churhessischen und baierischen Pharm. bereitet man durch dieselbe Methode, aber in einem andern Mischungsverhältnisse Blausäure, welche daher auch einen abweichenden Concentrationsgrad hat. Nach Geiger werden 4 Thl. blausaures Eisenoxydulkali in 16 Thl. Wasser gelöset, der erkalteten Lösung eine kalte Mischung aus 2 Thl. einfachem Schwefelsäurehydrat und eben so viel Wasser zugegeben, in eine Vorlage 20 Thl. destillirtes Wasser gebracht, und so lange bei gelindester Wärme destillirt, bis das Destillat 38 Thl. wiegt, wo der Rückstand trocken erscheint. Die Retorte wird in ein salzsaures Kalkbad gesetzt, mit einer Vorlage, in welche ungefähr 6, und mit Vorlageflaschen, in welche 14 Thl. Wasser kommen, verbunden; man kühlt die Vorlagen ein; oder es wird der Liebig'sche Destillirapparat angewendet, welcher in einem Kolben mit abwärts gekrümmter, sich erweiternder, langer Röhre besteht, wobei dann die Vorlage wegbleibt, und bloss ein hohes, mit dem Vorschlagwasser zum Theile gefülltes enghalsiges Cylinderglas genommen wird, in welches das Ende der gekrümmten Kühlröhre bis unter den Wasserspiegel reicht. Es lässt sich nach Geiger die Säure zu jeder Jahreszeit ohne Verlust leicht und schnell bereiten. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass die Schwefelsäure nicht in zu grossem Überschusse angewendet wird, und dass die Hitze stets selbst zu Ende sehr gelinde sei, weil sonst die Blausäure zerlegt und unrein wird.

2. Nach Proust und Vauquelin bereitet man die verdünnte Blausäure mit Umgehung der Destillation aus

Digitized by Google

Cyanquecksilber. Man löst 1 Theil Quecksilbercyanid in 8 Theilen destillirten Wassers, leitet durch die Lösung einen Strom von hydrothionsaurem Gas so lange, als sich noch ein braunschwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber bildet, oder bis das Schwefelwasserstoffgas im Überschusse vorhanden ist, und entfernt diesen durch etwas basisches kohlensaures Bleioxyd; die aus Cyan und dem Hydrogen der Hydrothionsäure entstandene Blausäure bleibt aufgelöst. Die Operation wird in einem hohen Cylinderglase vorgenommen, und das Hydrothiongas wird durch eine Glasröhre bis auf den Boden desselben geleitet.

Man erkennt den Überschuss an Hydrothionsäure durch ein mit essigsaurer Bleiauflösung getränktes Stück Papier, das sich im Dunste desselben sogleich braun färbt. Der Niederschlag wird durch ein Filtrum aus weissem Druckpapier von der Flüssigkeit getrennt, und zwischen Leinwand ausgepresst. Diese Bereitungsart liefert aber kein stets gleichförmiges Präparat, indem die Blausäure mehr oder weniger concentrirt erhalten wird, und es kann auch mit Schwefelblausäure verunreinigt seyn.

3. Magendie und Trautwein stellen zuerst nach Gay-Lussac wasserfreie Blausäure dar, und verdünnen diese mit 8½ Theil destillirtem Wasser, die Operation ist aber des blausauren Dampfes wegen, besonders in der heissen Jahreszeit, gefährlich.

4. Clark zerlegt blausaures Kali oder Cyankalium mit Weinsteinsäurelösung, es bildet sich Weinstein, der zum Theil (2½ bis 3 Gran auf 1 Unze) in der verdünnten Blausäure aufgelöst bleibt.

147. Die *verdünnte Blausäure* unterscheidet sich von der wasserfreien durch ihr grösseres spec. Gew., höheren Siede- und Gefrierpunct, durch einen weniger heftigen, mehr den bittern Mandeln ähnlichen Geruch, und durch geringere Giftigkeit, sie röthet, nach Ittner bereitet, den Lackmus nicht, und zersetzt sich um so langsamer, je verdünnter und reiner sie ist, so dass man eine schwache, in Alkohol gelöste Blausäure oft über ein Jahr unverändert, selbst an lichten Orten, erhalten kann;

Digitized by Google

durch einige Tropfen Schwefelsäure wird die wässerige haltbarer, und Geiger's Blausäure soll sich bereits über sieben Jahre ohne Spur einer Zersetzung und ohne der geringsten Sorgfalt gehalten haben. Dennoch ist es vorzuziehen, verdünnte Blausäure stets an dunkeln Orten, wo möglich, immer in damit vollen und gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren, und nie anders, als bloss mit destillirtem Wasser verdünnt anzuwenden.

Da die Blausäure bei diesen verschiedenen Bereitungsarten mit den dazu verwendeten verschiedenen Stoffen oder neuen Producten verunreinigt seyn kann, so muss sie auf ihre Reinheit stets geprüft werden, und darf mit keinem Reagens eine Gegenwirkung zeigen, das die Gegenwart eines andern Körpers anzeigt; auch darf seine saure Reaction nie stark seyn, und muss bald wieder verschwinden; sie muss wasserhell seyn, ist sie im Gegentheile gelblich, so hat sie eine Zersetzung erlitten, und ist zu verwerfen. Auf die Quantität der Blausäure prüft man sie mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag von Cyansilber wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, gewogen, und sein Gewicht mit dem eines aus einer vollkommen gut und auf dieselbe Weise bereiteten Blausäure durch Präcipitation erhaltenen, Cyansilbers verglichen, und so ihre Concentration bestimmt. Oder man prüft sie durch in kleinen Mengen unter Schütteln so lange zugesetztes rothes Quecksilberoxyd, als sich dieses schnell, ohne Wärme anzuwenden, auflöst; 4 Thl. des verschwundenen Quecksilberoxydes entsprechen 1 Thl. Blausäure. Wegen der Unmöglichkeit, eine jederzeit identische Blausäure zu bekommen, haben die meisten Praktiker auf den innerlichen Gebrauch dieses Mittels fast gänzlich verzichtet.

148. Die Blausäure verbindet sich ferner mit salzfähigen Basen zu den *blausauren Salzen (Prussiates, Hydrocyanates)*. Man erhält sie durch Auflösen verschiedener Cyanmetalle in Wasser und durch unmittelbare Vereinigung der Blausäure mit der Grundlage. Die V. der Blausäure zu den Alkalien ist sehr gering, so dass sie selbst durch die Kohlensäure der atm. Luft wieder aus ihrer Verbindung mit derselben ausgeschieden wird, doch zerlegt sie hydrothionigsaure Alkalien und nach Scheele die Seife; sie benimmt dabei den Alkalien ihre Reaction nicht, verliert aber ihren Geruch, und kann nur mittelst Wasser gebunden gehalten werden. Beim Erhitzen und Verdam-

Digitized by Google

pfen der wässerigen Lösung blausaurer fixer Alkalien zerfallen sie. Anfangs entweicht etwas Blausäure, dann Ammoniak und ameisensaures Alkali mit blausaurem Alkali, und Ätzalkali bleiben zurück. Die Bildung dieser Körper beruht zum Theile auf der gleichzeitigen Zerlegung des Wassers, indem das H. von 3 At. Wasser mit dem Stickstoffe von 1 Thl. Blausäure sich zu Ammoniak verbindet, 2 At. O. des zersetzten Wassers mit 2 At. Kohlenstoff der zerlegten Blausäure Kohlenoxyd bildet, 1 At. O. aber mit dem H. der zerlegten Blausäure und mit dem Kohlenoxyde zusammentreffend stellen zusammen die Ameisensäure dar. Das gleich anfangs frei werdende Alkali beschleunigt die Zerlegung, und wie die freien Alkalien, so zerlegen auch freie starke Säuren, Salzsäure, Schwefelsäure die blausauren Alkalien, nur scheiden sie die Ameisensäure aus, und verbinden sich mit dem zurückbleibenden Ammoniak und dem fixen Alkali. — Zu den salzfähigen schweren Metalloxyden hat die Blausäure oft sehr grosse V., selbst Oxygensäuren zerlegen in der Regel eine solche Verbindung nicht. Einige metallische Mittelsalze zerlegen die blausauren Alkalien; so geben die Eisenoxydulsalze damit einen weissen, die Eisenoxydulsalze einen blauen, die Eisenoxydsalze einen braunen Niederschlag, Silbersalpeterlösung bringt darin einen weissen käsigen, Kupferoxydsalze einen grünlich-gelben Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Salzsäure weiss wird. Die Blausäure nimmt gerne zwei Basen auf; die eine Grundlage dieser Doppelsalze ist ein Alkali, die andere entweder Eisen- oder Zink-, Kupfer-, Silber-, Quecksilber-, Platin-, Goldoxyd, und diese Salze sind völlig neutral, durch Hitze, durch Säuren, durch Abdampfen nicht so leicht zersetzbar, daher auch krystallisirbar. Verlieren sie das O. und H. als Wasser, so bilden sie Cyanmetalle.

Die Blausäure verbindet sich auch mit Äther und den ätherischen Ölen.

Eine Vergiftung mit Blausäure wird durch den Geruch nach bittern Mandeln der im Magen enthaltenen

Digitized by Google

Flüssigkeit, und selbst des Blutes erkannt, nur wird derselbe leider nicht immer wahrgenommen. Die Säure wird durch behutsame Destillation der mit etwas verdünnter Schwefelsäure gesäuerten Flüssigkeiten dargestellt, und mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul und etwas Ätzkali aus dem Destillate gefällt. Diesem öfter aufgerüttelten Gemenge wird etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt, und das Ganze unter Zutritt der atmosphärischen Luft dürch längere Zeit (6, 12 bis 24 Stunden) stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird bei schwebendem wenigen Niederschlage blau gefärbt, bei grösserer Menge desselben gibt das am Boden gesammelte blaue Cyaneisen die Gegenwart der Blausäure zu erkennen.

149. Die *Cyanursäure (A. cyanuricum)* $\dot{C}y^3 + H^3 + O^3 = 81{,}3585$, auch brenzliche Harnsäure genannt, wurde von Scheele entdeckt, von Serullas künstlich erzeugt, und von Liebig und Wöhler genau untersucht. Sie bildet sich beim Kochen einer cyansauren Ammoniaklösung, bei der Destillation des Harnstoffes, wobei sich Ammoniak entwickelt, und Cyanursäure im festen Zustande zurückbleibt. Sie wird durch öftere Krystallisation gereinigt, und stellt bei gewöhnlicher Temperatur ungefärbte Rhomben dar, welche sich im Wasser schwer und im Alkohol gar nicht auflösen, die Lackmustinctur röthen, geruch- und fast geschmacklos sind, und 2 At. Krystallisationswasser enthalten. Bei der Destillation derselben erhält man Cyansäurehydrat, welches mit der Cyanursäure metamer ist, und sich bei gewöhnlichen Temperaturen unter heftigem Aufwallen und Verpuffen in eine schneeweisse krystallinische, im Wasser unlösliche Substanz verwandelt, welche eben so zusammengesetzt ist, wie Cyanursäure, und unlösliche Cyanursäure heisst. Diese wird durch Ätzkali in die lösliche umgewandelt, und Vitriolöl bildet daraus Kohlensäure und Ammoniak. Die cyanursauren Salze sind sauer und neutral, mit Kalium versetzt, liefern sie bei Zusatz von einem übersauren Eisensalze Berlinerblau. Sie ist wegen ihrer Bildung aus Harnstoff und ihrer Rückbildung in diesen von grossem Interesse.

Kohlensaures Ammoniak.

a) Einfach kohlensaures Ammoniak.

$$\dot{N}H^3\ddot{C} = 49{,}0911 - 43{,}8\,\dot{N}H^3 + 56{,}2\,\ddot{C}.$$

150. *Trockenes flüchtiges Laugensalz, basisch kohlensaures Ammoniak (Carbonas ammoniae alcalinus, Alcali volatile*

Digitized by Google

siccum, Subcarbonas Ammoniae). Schon die Araber scheinen es gekannt zu haben. R. Lull bereitete das flüssige kohlensaure Ammoniak aus dem Harn, wo es durch Zerlegung des Harnstoffes entsteht, und nannte es *Spiritus urinae.* Basilius Valentinus stellte es zuerst durch Zerlegung des Salmiaks mittelst Pottasche dar. Neumann und Duhamel lehrten im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts seine Bereitung aus Salmiak mittelst Kreide, und Stoltze bereitete es aus schwelfelsaurem Ammoniak mittelst kohlensaurem Kalk. Das kohlensaure Ammoniak entsteht bei der Fäulniss und trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wird auch durch organische Thätigkeit gebildet, und oft bei chemischen Zerlegungen stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Körper im Beiseyn von Wasser erzeugt.

151. Um das *einfach kohlensaure Ammoniak* rein zu erhalten, wird 1 Pfund gepulverter getrockneter Salmiak mit 1 Pf. gepulverter getrockneter Kreide gemengt, dieses Gemenge in eine kurz- und weithälsige Glasretorte gefüllt, deren Boden mit ½ Pf. Kreide bedeckt ist und das Gemenge selbst mit einer Schichte von ½ Pf. Kreide bedeckt. Die Retorte wird sodann tief ins Sandbad gesetzt, mit einem sehr weithalsigen geräumigen Glasballon luftdicht mittelst eines aus weissem Bolus und Wasser bereiteten, auf Leinwandstreifen klebenden Teiges verbunden, mit Bindfaden befestigt, sodann einer allmälig bis zum Glühen steigenden Hitze ausgesetzt. Alsbald bedecken sich die inneren Wände der Vorlage mit einem weissen Sälzanfluge, welcher verdichteter kohlensaurer Ammoniak ist, immer dichter wird, und etwas Wasser hält; dabei wird die Vorlage warm, und muss daher stets durch mit kaltem Wasser befeuchtete Tücher kühl gehalten werden. Wird bei verstärktem Feuer die Vorlage nicht wärmer, so ist die Operation zu Ende, die Geräthschaft wird aus einander genommen, das fest anliegende kohlensaure Ammoniak von den Wänden des Ballons abgelöst, und in fest verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Der Rückstand in der Retorte ist Calciumchlorid mit Kreide.

Digitized by Google

Während der Operation muss öfter mittelst eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes untersucht werden, ob das Lutum luftdicht schliesst. — Hier zerlegen sich der salzsaure Ammoniak und der kohlensaure Kalk durch doppelte Wahlverwandtschaft; der kohlensaure Ammoniak geht in Dampfgestalt über, wird durch Verlust von Wärme in der Vorlage verdichtet, während in der Retorte das durch Wasserbildung entstandene Calciumchlorid mit unzersetztem kohlensauren Kalke zurückbleibt. — Im Grossen braucht man statt der gläsernen, irdene Retorten, oder kupferne Gefässe, oder eiserne Zylinder, die wagerecht in einem Reverberirofen befestigt sind, und statt des Glasballons, aus zwei zusammengefügten Kugelsegmenten bestehende steingutene Vorlagen, oder in England Recipienten aus Blei.

152. *Das einfach kohlens. Ammoniak* ist eine blendend weisse, im Bruche dem Zucker ähnliche, im Gefüge faserige Salzmasse, welche stark ammoniakalisch riecht, scharf salzig schmeckt, alkalisch reagirt, in 2 Th. kaltem und 1 Th. heissem Wasser auflöslich und so flüchtig ist, dass ihre Dämpfe bei + 82° schon den Druck der Atm. aushalten, welche an der Atm. durch Abgeben von Ammoniakgas und durch Anziehen von Kohlens. den Geruch und die genannten Eigenschaften verliert. Es krystallisirt in wasserhellen rhomboidalen Octaëdern. Es muss sich leicht und vollständig ohne Rückstand in gelinder Wärme verflüchtigen, darf mit Salpeters. neutralisirt, mit salpeters. Silber keinen käsigen Niederschlag (Chlorsilber) geben, mit derselben Säure übersättiget durch Hydrothions. nicht schwarzbraun gefärbt werden; sonst enthält es Blei oder Kupfer, was bei dem englischen der Fall seyn kann. Das aus Fabriken bezogene enthält gewöhnlich mehr Wasser, hat auch einen grösseren Gehalt an Kohlens. und ist daher weder pharmaceutisch noch medizinisch zu verwenden. Das einfach kohlens. Ammoniak wird nemlich zur Bereitung mehrerer Arzneimittel gebraucht und zuweilen selbst als solches angewendet, wobei aber nie zu vergessen ist, dass es durch saure und basische Beimischungen zersetzt wird.

153. *Carbonas Ammoniae alcalinus solutus, Liquor Ammonii carbonici alcalini, Spiritus Salis ammoniaci aquosus;*

Digitized by Google

wässriges einfach kohlensaures Ammoniak. Eine Unze einfach kohlens. Ammoniak wird in drei Unzen destill. Wasser aufgelöst, sodann filtrirt und in einem gläsernen gut verschlossenen Gefässe aufbewahret. Sein spec. Gewicht sei: 1,100. Es hat den Geruch, Geschmack des trocknen Salzes. Eine hinlängliche Menge Weingeist fällt das Salz wieder heraus, dieser Niederschlag war einst unter dem Namen *Offa Helmontii* im Gebrauche.

Das *b) doppelt kohlens. Ammoniak*, welches aus dem Vorigen durch Verlust von Ammoniak und durch Aufnahme von Kohlens. an der Luft entsteht, und durch Schütteln des wässrigen einfach kohlens. Ammoniaks in einer mit Kohlens. gefüllten Flasche bereitet werden kann, hat keinen Geruch, keinen alkalischen Geschmack, krystallisirt in kleinen, unregelmässigen Säulen, welche 8 Th. Wasser zur Lösung bedürfen, ist nicht officinell; aber das der Luft ausgesetzte oder käufliche einfach kohlens. Ammoniak enthält mehr oder weniger davon.

Bor *(Borium)* B = 13,5983.

Das *Boron, Boreum, Boracium* wurde i. J. 1808 von Gay-Lussac und Thenard aus der Boraxsäure, in welcher es, mit O. verbunden, natürlich vorkommt, zuerst dargestellt.

Nach den beiden Entdeckern wird reine wasserfreie gepulverte Borsäure mit gleichviel Kaliumstückchen in einem platinenen, silbernen, kupfernen, eisernen oder gläsernen, an dem einen Ende verschlossenen, mit dem andern durch ein Verbindungsrohr unter den pneumatischen Quecksilberapparat reichenden Rohre einige Minuten lang roth geglüht. Die erkaltete, grünliche Masse wird mit sehr verdünnter Salzs. ausgekocht, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Das Kalium verbindet sich durch einfache Wahlverwandtschaft mit dem O. der Borsäure und scheidet das Bor aus. Das gebildete Kaliumoxyd und die unzerlegte Borsäure lösen sich in verdünnter Salzs. auf, während das Bor darin unlöslich ist.

Digitized by Google

Berzelius bereitet Bor durch Zerlegung von reinem Fluorborongas oder Fluorborkalium mit Kalium in verschlossenem Gefässe bei gelinder Hitze, und wäscht die erhaltene Masse mit salmiakhaltigem Wasser aus. Dumas scheidet es aus dem Borchlorid durch Hydrogengas aus.

154. Das *Bor* ist fest, leicht zerreiblich, pulvrig, undurchsichtig, dunkelgrünlichbraun, durch starkes Glühen sintert es mehr zusammen, wird dunkler, ritzt aber Glas nicht, ist spec. schwerer als Vitriolöl, geschmack- und geruchlos, isolirt die El., verändert sich, dem Glüh- oder Flammenfeuer für sich allein ausgesetzt, nicht; ist also feuerbeständig. Das frisch bereitete, nicht geglühte Bor ist in reinem Wasser zu einer grünlich gelben Flüssigkeit auflöslich, Säuren und Salze scheiden es wieder aus. Ungeachtet das Bor unter allen nicht metallischen Grundstoffen nebst dem Kohlenstoff die stärkste V. zum Oxygen hat, vermöge welcher ihre Verbindung mit demselben auch fast nur durch Kalium vollständig getrennt werden kann; bleibt es in der atm. Luft doch unverändert, und verbrennt erst, wenn es in derselben oder im Oxygengas bis ungefähr auf 300° C. erhitzt worden ist, in ersterer wie Zunder, in letzterem mit Funkensprühen und mit glänzendem Lichte zu Borsäure und einem schwarzen Pulver, welches ein Gemenge von Bor und Borsäure ist, und durch wiederholtes Entzünden an der Luft gänzlich in Borsäure sich umwandelt. Das Bor zerlegt unter günstigen Umständen alle hochoxydirten nicht metallischen Verbindungen, selbst die Kohlens., wenn sie an Basen gebunden ist, und verwandelt sich in Bors., während die Radicale jener Verbindungen in einer geringeren Oxydationsstufe oder rein ausgeschieden werden.

Borsäure *(A. boracicum s. boricum)* $\dot{\overline{B}} = 86{,}1966$
31,190 B + 68810 O.

155. *Boronsäure, Boraxsäure,* Homberg's *Sedativsalz, narkotisches Vitriolsalz (Sal sedativum Hombergi, Sal volatile vitrioli narcoticum.)*

Digitized by Google

Becher scheint zwar schon 1675 dieselbe gekannt zu haben, aber Homberg hat sie im Jahre 1702 durch Destillation eines Gemenges von Boraxlösung und Eisenvitriol bereitet; durch Geoffroy den Jüngern wurde im Jahre 1732 ihre eigenthümliche saure Natur dargethan, ihre Zusammensetzung und das quantitative Verhältniss der Bestandtheile wurde durch Gay-Lussac, Thenard, L. Gmelin, Soubeiran und Berzelius ausgemittelt. Die Borsäure kommt eben nicht selten in der Natur vor, vorzüglich an Natron gebunden im Borax, doch findet man dieselbe auch im freien Zustande in den Seen von Castel nuovo, Montecerboli und Cherchiajo in Toscana, wo sie 1778 von Höfer aufgefunden wurde, ferner in den heissen Quellen von Sasso und auf der Liparischen Insel Volcano, später ist sie von Westrumb, Mascagni, Klaproth u. m. a. als Bestandtheil des Boracits, des Datolits, Schörls, Apyrits, Axinits u. dgl. entdeckt worden.

156. Man bereitet die Borsäure aus dem Boraxe, oder basisch-borsaurem Natron und zwar durch Zerlegung mittelst einfacher Wahlverwandtschaft mit einer stärkeren Säure, gewöhnlich mit Schwefels. Der gepulverte Borax wird in 12 Th. kochendem destillirtem Wasser aufgelöst, der heissen, filtrirten Auflösung wird $\frac{1}{3}$ engl. Schwefels. vorsichtig tropfenweise und unter beständigem Umrühren zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt Bors. in Verbindung mit etwas Schwefels. Die rückständige Flüssigkeit liefert durch Abdampfen und Abkühlen eine neue Menge Krystalle, welche etwas mehr Glaubersalz beigemengt enthalten, daher man nicht selten die Mutterlauge bis zur Trockenheit abraucht und die trockene Masse mit Alkohol digerirt, wo dieses Salz ungelöst zurückbleibt, während die alkoholische Flüssigkeit bei der Destillation reinere Borsäurekrystalle in der Retorte und in der Vorlage etwas borsäurehaltigen Weingeist liefert. Oder man löst die noch unreinen Krystalle in ihrem 5- oder 6fachen Gewichte heissen Weingeist auf, filtrirt die Lösung in eben soviel heisses Wasser, lässt diese durch Erkalten krystallisiren,

Digitized by Google

und zieht von dem Rückstande den Weingeist wieder ab. Auch durch Salzs. wird die Borsäure aus dem Borax vollkommen ausgeschieden, und sie wird der Boraxlösung etwas im Überschusse zugesetzt. Die mit Schwefels. oder Salzs. und Krystallwasser chemisch verbundene krystallisirte Säure wird durch starkes Ausglühen der vollkommen trockenen Krystalle in einem Porzellan- oder Platintiegel rein und wasserfrei im verglasten Zustande dargestellt.

157. Diese *reine* oder *verglaste Borsäure (A. boricum vitrificatum)* ist durchsichtig, farb- und geruchlos, von schwach saurem und bitterlichen Geschmack; röthet Lackmus schwach, hat ein spec. Gewicht von 1,830, schmilzt leicht in der Rothglühhitze, ohne sich sonst selbst bei dem stärksten Ofenfeuer zu verändern, ist also feuerbeständig; an der Luft wird sie matt, undurchsichtig und überzieht sich mit einem weissen Pulver. Die angefeuchtete Borsäure wird nur in geringer Menge durch El. zerlegt. Nur das Kalium und Natrium zersetzen sie in der Hitze vollständig. Das Hydrogengas soll sie nach Varvinzky in der Rothglühhitze ebenfalls zerlegen.

Die Borsäure schiesst beim Erkalten einer heissen Auflösung derselben in weissen, perlmutterglänzenden, zähen, fettig anzufühlenden sechsseitigen Schuppen oder Blättern an, nimmt dabei 6 Misch. Gew. Wasser auf und stellt damit die *krystallisirte Borsäure* $\dot{\ddot{B}}\,\dot{H}$ = 154,6846 dar, welche aus 56 $\dot{\ddot{B}}$ + 44 $\dot{H}$ besteht. Sie ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, mehr bitter; ihr spec. Gew. ist 1,479; verändert sich an der Luft nicht; verliert bei einer Hitze über 100° C. die Hälfte ihres Krystallwassers, wird dadurch in *Borsäurehydrat* umgewandelt und zum Theil mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. In der Glühhitze wird sie wieder durch den gänzlichen Verlust des Wassers verglaste Borsäure. Die krystallisirte Borsäure löst sich bei 19° C. in 25,66 und bei 100° in 2,97 Th. Wasser auf; in Weingeist ist sie leicht löslich; die Lösung färbt Kurcumapapier braun und verbrennt mit hellgrüner Flam-

Digitized by Google

me. Beim Abdampfen einer wässrigen oder geistigen Lösung, wird viel Borsäure mit den Dämpfen davongeführt. Sie wird jetzt selten medizinisch als beruhigendes, kühlendes Mittel und nur in unreinem krystallinischen Zustande, wo sie durch den Gehalt an Schwefels. oder Salzs. in grösseren Krystallen erhalten, und an der Luft feucht wird, verwendet; häufiger ist ihre Anwendung als Schmelzmittel. Die im Handel vorkommende Säure enthält gewöhnlich etwas Fett vom Borax und wird beim Glühen schwarz; enthält sie schwefels. Natron, so bleibt dieses bei einer Auflösung im Alkohol ungelöst zurück. Die Verunreinigung mit Schwefels. wird durch den Niederschlag, welchen salpeters. Baryt in der verdünnten geistigen Lösung bewirkt, erkannt.

158. Die Borsäure bildet mit den salzfähigen Basen die *borsauren Salze, Borates;* ihre Verwandtschaft zu diesen Basen ist etwas grösser als die der Kohlens. Die bors. Salze sind im Wasser meistens nur schwer oder gar nicht löslich; nur mit den Alkalien bilden sie lösliche, schwach alkalisch reagirende Salze. In der Hitze schmelzen diese zu einem durchsichtigen Glase und nehmen dabei dargebothene Metalloxyde mit eigenthümlicher Färbung des Glases auf. Auf nassem Wege zerlegen die meisten Säuren die bors. Salze, zündet man daher eine Mischung eines solchen Salzes mit einer Säure und Weingeist an, so verbrennt dieser mit grüner Flamme; mit Hülfe der Glühhitze zerlegt die feuerbeständige Bors. die mit flüchtigen Säuren gebildeten Salze. Die bors. Salze werden durch Kohle und Phosphor nicht zersetzt.

Das Bor verbindet sich bei der Zerlegung des Wassers durch Borkalium mit dem Hydrogengas aber nur lose, in einem unbestimmten Verhältnisse, zu einem nach Stinkasant riechenden, mit grünlicher Flamme verbrennenden Gase. Auch mit Schwefel, Phosphor, Chlor, Fluor, Kalium lässt sich das Bor vereinigen. Die Bors. verbindet sich mit Ammoniak in mehreren und zwar, wie es scheint, in vier bestimmten Verhältniss n, die aber sämmtlich keine Anwendung haben.

Digitized by Google

Phosphor, *(Phosphorus)* P = 19,6155.

159. Brandt'scher, Kunkel'scher *Phosphor, Harnphosphor,* wurde von Brandt, einem Kaufmanne in Hamburg, 1669 zufällig entdeckt; Kunkel, der von dieser Entdeckung nur gehört hatte, erzeugte ihn kurz darauf absichtlich und Boyle verbesserte das Verfahren der Phosphorbereitung aus dem Harne. Gahn entdeckte 1769 den phosphors. Kalk in den Knochen, und Scheele lehrte sodann die Darstellung des Phosphors aus der Knochenasche.

Der Phosphor kommt in der Natur in beträchtlicher Menge, meistens mit O. verbunden, als Phosphors. aber auch nicht isolirt, sondern nur in den phosphors. Salzen vor. Im Mineralreich als Apatit, oder zwei Drittel phosphors. Kalk, als phosphors. Bleioxyd, Grünbleierz, phosphors. Eisenoxyd, Raseneisenerz; im Pflanzenreich als phosphors. Kali, im Kleber, in den Hülsen der Getreidearten u. dgl.; im Thierreich als zwei Drittel phosphors. Kalk in den Knochen, als phosphors. Ammoniaknatron im Harne, als phosphors. Ammoniakbittererde und phosphors. Kalk in den Harnsteinen; auch im Blute, im Gehirne, dem Nervenmarke, den Muskeln u. s. f. findet man phosphors. Verbindungen. Über Sümpfen hält die atm. Luft manchesmal etwas Phosphorwasserstoffgas.

160. Man bereitet den Phosphor gewöhnlich aus der Knochenasche. An der Luft getrocknete, weiss calcinirte, gepulverte Knochen (welche nebst etwas Kohlens. und Blaus. über 0,80 zwei Drittel phosphors. Kalk enthalten) werden mit Wasser zu einem Dünnen Brei angemacht, dann in einem steingutenen Gefässe unter Umrühren mit $\frac{5}{6}$ ihres Gewichtes conc. Schwefels. übergossen, und der Einwirkung derselben bei gelinder Wärme durch 24 Stunden überlassen. Die Schwefels. verbindet sich mit dem Kalk zu Gyps, der zu Boden fällt, die Kohlens. entweicht ganz, die Blaus. grösstentheils, die Phosphors. bleibt, als mit saurem phosphors. Kalk verunreinigte Säure, in der Flüssigkeit aufgelöst. Diese wird durch genässte Leinwand geseihet, der rückstän-

Digitized by Google

dige Gyps noch einige Mal, bis er geschmacklos ist, ausgesüsst und scharf ausgepresst. Die erhaltene saure Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke abgedampft, dann mit so viel frisch geglühtem und dadurch völlig trocknem Kohlenpulver innig gemengt, dass die Masse ganz trocken erscheint; diese wird in einem eisernen Kessel bis zum anfangenden Glühen vom Wasser möglichst befreit, noch warm in eine steingutene, beschlagene Retorte gefüllt, und in einem guten Reverberirofen der Destillation unterworfen. Der Hals der Retorte wird durch luftdicht angekittete, kupferne Vorsteckröhren verlängert, und mit einer kupfernen Vorlage, welche die Form eines Tabakpfeifenkopfes hat und bis an den Bug des Halses mit Wasser gefüllt ist, verbunden. Es wird anfangs einige Stunden auf mässiges Feuer gegeben, wobei die im Apparate vorhandene atm. Luft, dann gekohltes Hydrogengas, Kohlenoxydgas, allenfalls auch noch blaus. Gas entweicht, dann wird die Retorte bis zum starken Rothglühen und zuletzt bis zum Weissglühen so lange erhitzt, als noch Phosphor übergeht. Der Phosphor erscheint in leuchtenden Dämpfen und Tropfen mit einem Gase, welches sich entzündet und blitzt im Momente seiner Berührung mit der atmosphärischen Luft und Phosphorwasserstoff mit Kohlenoxydgas ist. Der Phosphor sammelt sich unter dem Wasser, wird starr, und das Wasser dabei so erhitzt, dass es nicht selten erneuert werden muss. Nach dem vollkommenen Erkalten wird der Apparat aus einander genommen, und der vielleicht noch im Halse der Retorte oder in dem Vorstosse befindliche Phosphor unter Wasser behutsam herausgekratzt. In der Retorte bleibt phosphorsaurer Kalk mit Kohle (nach der Menge der letzteren in mehr oder weniger lockerem Zustande) und mit Phosphorkohlenstoff zurück. Der erhaltene Phosphor ist gewöhnlich braun mit rothen Stellen, undurchsichtig und unrein. Er kann durch nochmalige Destillation gereinigt werden, wird aber gewöhnlich entweder in sämisch gegerbtes Schaf-, Reh- oder Gemsleder eingebunden, unter heissem Wasser geschmolzen

Digitized by Google

und durchgepresst, wobei die fremden Beimengungen, als Kohlenstoffphosphor, rother Phosphor u. s. w. im Säckchen zurückbleiben, oder der im heissen Wasser geschmolzene Phosphor wird in Trichter mit langen, dünnen Röhren, welche im heissen Wasser stehen, längere Zeit flüssig erhalten, wobei sich die Unreinigkeiten als Schaum ausscheiden. Er wird in Stangenform gebracht, und unter Wasser in gläsernen Gefässen, welche in blechernen Büchsen eingeschlossen sind, verwahrt. Bei der Glühhitze zersetzt nemlich die Kohle die freie Phosphorsäure durch einfache Wahlverwandtschaft; indem sie ihr das O. entzieht, Kohlensäure und Kohlenoxydgas bildet, und den Phosphor blosslegt, der bei dieser Temperatur sich sogleich verflüchtigt, im Halse der Retorte und in der Vorlage aber condensirt wird. Da das in der, zur Operation verwendeten, Masse noch zurückgebliebene Wasser auch zerlegt wird, so erklärt sich die Bildung des Phosphorwasserstoffgases, zum Theil auch des Kohlenoxydgases und ein der Menge des vorhandenen Wassers entsprechender Verlust an Phosphor ohne Schwierigkeit.

Man kann den Phosphor auch durch Destillation des *phosphorsauren Bleioxydes* oder *Quecksilberoxydes* mit $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver bereiten. — Nach Wöhler erhält man durch Destillation von 1 Thl. Beinschwarz, $\frac{1}{2}$ Thl. feinen Quarzsand und etwas Kohle bei starker Weissglühhitze ebenfalls Phosphor. — Bei der Destillation des *reinen Phosphorsäurehydrats* mit Kohle, wie Berzelius will, entweicht nach Javal ein beträchtlicher Theil der Säure vor der Zersetzung.

101. Der *Phosphor* ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, so hart und zähe wie Wachs, in der Kälte spröde, gewöhnlich derbe geschmolzen und unter Kalilauge oder schwacher Salpetersäure langsam erkaltet, bleibt er oft so lange flüssig, bis er mit einem starren Körper berührt wird, wo er dann plötzlich erstarrt; beim langsamen Gefrieren grosser Quantitäten, oder aus einer Lösung in Ölen, besonders in Steinöl, krystallisirt er in Nadeln, Blättchen und selbst in regulären Octaedern, aus

Digitized by Google

seiner Lösung in Schwefelphosphor und Schwefelkohlenstoff in Romboidaldodecaëdern; flüssiger Phosphor in einem verschlossenen Gefässe mit Weingeist, besser mit Urin, bis zum Erkalten geschüttelt, wird in einen feinen Staub verwandelt. Er ist blassgelb, stark durchscheinend, fettglänzend, bei sehr schnellem Erstarren öfters schwarz, wird aber beim Umschmelzen und langsamen Erkalten wieder gelblichweiss; im Sonnenlichte färbt er sich, auch wenn alles Oxygen sorgfältig ausgeschlossen ist, roth, auch in der Torricelli'schen Leere und beim Schmelzen unter Wasser wird er roth; verdünnte Salpetersäure oxydirt den rothen Phosphor schnell, und löst ihn als Phosphorsäure auf, der übrige Phosphor, welcher schwerer oxydirbar ist, erlangt dadurch seine vorige Farbe wieder. Flüssiger Phosphor unter einer geistigen Kalilauge schnell erkaltet, erstarrt zu einer schneeweissen Masse. Wird Phosphor längere Zeit, selbst unter ausgekochtem Wasser, aufbewahrt, so bedeckt er sich mit einer weissen Rinde, welche nach Pelouze *Phosphorhydrat* (4 P + H), nach H. Rose in seinem Aggregatzustande veränderter Phosphor ist. Sein spec. Gew. ist 1,77; er ist wahrscheinlich geruch- und geschmacklos, aber sehr giftig; in Stickgas verdampft er schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 45—46° zu einer öligen Flüssigkeit, siedet bei 250° C, und destillirt in verschlossenen Gefässen in farblosen Dämpfen vollständig über. Das spec. Gew. des Phosphordampfes beträgt nach Dumas 4,420; 1 Liter Dampf wiegt bei 0° C 28″ B. 5,747 Grammen; nach dieser Bestimmung wäre sein Mischungsgewicht doppelt so gross, als das angeführte. Der Phosphor bildet in Berührung mit O. oder atmosphärischer Luft weisse, nach Knoblauch riechende, im Dunkeln leuchtende, Dämpfe (phosphatische Säure), und muss daher unter Wasser, in welchem er unlöslich ist, aufbewahrt werden; nach einiger Zeit riecht dann solches Wasser, in Berührung mit der Luft, nach Phosphor, leuchtet im Dunkeln, und wirkt sogar giftig auf kleine Thiere, enthält also fein vertheilten Phosphor. Im

Digitized by Google

absoluten Alkohol ist der Phosphor in geringer, in Äther, in Ölen in grösserer Menge löslich, seine Auflösungen haben einen scharfen widrigen Geschmack, und leuchten in Berührung mit atmosphärischer Luft im Dunkeln. Das beste Lösungsmittel ist der Schwefelkohlenstoff, der sein zwanzigfaches Gewicht Phosphor aufnehmen kann, ohne fest zu werden. Diese Auflösung wird am Lichte orangeroth, damit benetztes Papier entzündet sich von selbst an der Luft; der Phosphor schiesst aber darin nach einiger Zeit zum Theil in sehr schönen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden Krystallen an, und geistige Ätzkalilauge scheidet ihn nach einiger Zeit im wasserhellen flüssigen Zustande aus.

162. Der Phosphor ist ein reizendes, scharfes, durch sein Verbrennen auch auf die Nerven eigenthümlich wirkendes Gift. Schnell gereichter Brechweinstein entfernt den Phosphor sogleich aus dem Magen, später dient der reichliche Genuss von Seifenwasser, oder von in Wasser gerührter reiner Bittererde als Antidotum. Eine Vergiftung mit Phosphor wird durch im Darmcanale vielleicht noch befindliche leicht zu erkennende Phosphorstückchen, durch den Geruch nach Knoblauch oder nach faulen Fischen (Phosphorwasserstoff) und durch das Leuchten des Magen- oder Darminhaltes, oder der ausgebrochenen Flüssigkeit im Dunkeln, oder durch die stark saure Reaction zum Theile schon erkannt; übrigens aber durch Auskochen der zu untersuchenden Stoffe mit Weingeist, welcher etwas Phosphor und die freie Phosphorsäure aufnimmt, oder besser, mit Salpetersäure, welche den Phosphor und die phosphorichte Säure in Phosphorsäure umwandelt, und durch Fällung der erhaltenen filtrirten Flüssigkeiten mit salpetersaurem Silber, welches mit Phosphor einen schwärzlichen (Silberphosphorid), mit Phosphorsäure aber einen eigelben Niederschlag (phosphorsaures Silberoxyd) gibt, während Schwefelwasserstoff damit keinen besonders gefärbten Präcipitat liefert, ausgemittelt. Man kann die Flüssigkeit auch mit essigsaurem Bleioxyd fällen, und das ausgesüsste getrock-

Digitized by Google

nete weisse phosphorsaure Bleioxyd mit Kohlen vor dem Löthrohre, oder auf einem Porzellanscherbchen glühen, oder in verschlossenen Gefässen destilliren. Die charakterisirenden Präcipitate, die erhaltene Phosphorbleiperle, der dargestellte Phosphor können als Beweise dienen. — In sehr kleinen Gaben ist der Phosphor ein kräftiges, aber mit Recht selten verwendetes Reizmittel des Nervensystems und der Geschlechtsorgane; in den Apotheken wird er zur Bereitung der reinen Phosphorsäure benützt.

163. Der Phosphor verbindet sich sehr begierig mit dem O.; er hat unter den nicht metallischen Elementen nach dem Hydrogen, Kohlenstoff und Bor die stärkste Verwandtschaft zu demselben, verbrennt selbst in sehr verdünntem Oxygengas und atmosphärischer Luft, ist daher eine der vorzüglichsten eudiometrischen Substanzen und ein höchst brennbarer Körper. Er entzündet sich in grösseren Massen in Berührung mit der Luft von selbst, durch die beim vorläufigen langsamen Verbrennen frei werdende Wärme; in kleinerer Menge bei feiner Vertheilung oder durch Druck, durch Reiben, besonders unter Mitwirkung thierischer Wärme, überhaupt aber bei einer Temperatur von 60°, und brennt sodann mit sehr lebhafter und starker Flamme (Phosphorfeuerzeuge). Beim langsamen Verbrennen wird er in phosphorichte Phosphorsäure oder phosphatische Säure, bei rascher Verbindung aber in Phosphorsäure und einen rothen Körper, welcher nach Pelouze Phosphoroxyd ist, umgewandelt. Man kennt aber 4 bestimmte Oxydationsstufen des Phosphors:

1) Das Phosphoroxyd $3P + O = 68{,}8465$.
2) Die unterphosphorichte Säure $P + O = 49{,}2310$.
3) Die phosphorichte Säure $P + 3O = 69{,}2310$.
4) Die Phosphorsäure $P + 5O = 89{,}2310$.

Das *rothe Phosphoroxyd* von Pelouze genauer erforscht, erhält man, indem man auf im kochenden Wasser geschmolzenen Phosphor durch eine Röhre einen Strom Oxygengas leitet. Der Phosphor verbrennt zu Phosphorsäure, welche aufgelöst wird und

Digitized by Google

Phosphoroxyd, welches in Gestalt zinnoberrother Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Dieses wird gesammelt, der noch anhängende Phosphor und das Wasser durch Destillation entfernt; das in der Retorte zurückbleibende Oxyd aber ausgesüsst, und im leeren Raume mit Schwefelsäure getrocknet. Es ist roth, geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, leuchtet im Dunkeln selbst gerieben nicht, entzündet sich erst bei der Rothglühhitze, zerfällt, in einer verschlossenen Röhre erhitzt, in Phosphor und Phosphorsäure; ist in Wasser, Alkohol, Äther in den Ölen ganz unlöslich, und wird von der Salpetersäure und salpetrigen Säure mit ausserordentlicher Heftigkeit unter plötzlicher Entzündung in Phosphorsäure verwandelt.

Die *hypophosphorige Säure (Acidum hypophosphorosum)* wurde von Dulong entdeckt, von H. Rose aber genau untersucht. Sie bildet sich bei der Zersetzung von Baryumphosphorid, Calciumphosphorid u. dgl. durch Wasser, wobei Phosphorwasserstoffgas entweicht, und phosphorsaurer und unterphosphorigsaurer Baryt oder Kalkerde zurückbleiben. Die Auflösung des unterphosphorigsauren Baryts wird mit Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat mit Bleioxyd digerirt, die Lösung des unterphosphorigsauren Bleioxydes mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, und hierauf die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke durch vorsichtiges Abdampfen concentrirt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Phosphorwasserstoffgas und in Phosphorsäure. Sie schmeckt scharf und beissendsauer, und bildet mit Basen leicht lösliche, meistens krystallisirbare, zum Theil zerfliessliche Salze, welche beim Erhitzen an der Luft zu phosphorsauren Salzen verbrennen.

Die *phosphorige Säure (A. phosphorosum)* wurde von Davy, H. Rose und Dulong untersucht. Sie bildet sich beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors oder als Hydrat bei wechselseitiger Zersetzung des Chlorphosphors im Minimum und des Wassers. Wird Phosphor in einer engen lufthaltenden Glasröhre bis zu 100° erhitzt, so sublimirt er sich als phosphorige Säure, und bildet zugleich etwas rothes Oxyd, nach Dulong in sehr verdünnter Luft auch etwas Phosphorsäure. Diese *wasserfreie* Säure stellt ein voluminöses weisses, flockiges, flüchtiges, nach Knoblauch riechendes, stechendsaures, giftiges Pulver dar. Das *Hydrat der phosphorigen Säure* krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung, röthet Lackmus, zieht aus der Luft Feuchtigkeit und O. an, und wandelt sich nach und nach in Phosphorsäure um. Die Verbindung beider Säuren entsteht auch beim langsamen Verbrennen des Phosphors an der Luft, und zwar indem man Phosphorstangen in Glasröhren auf einer Schale oder in einem geräumigen Gefässe unter einer, unten mit einer Öffnung versehenen, Glasglocke sich oxydi-

Digitized by Google

ren und völlig zerfliessen lässt. Sie ist im concentrirten Zustande eine klebrige, syrupdicke, unangenehm nach Knoblauch riechende, sehr saure Flüssigkeit, welche beim Erhitzen, wie das Hydrat der phosphorigen Säure in sich entzündendes Phosphorwasserstoffgas, Phosphorsäure und Wasser zerfällt, *phosphatische Säure, A. phosphaticum, hypophosphoricum* heisst, und *phosphorichte Phosphorsäure* ist. Die phosphorichte Säure bildet mit Basen verbrennliche phosphorichtsaure Salze, wird durch einige Metalloxyde reducirt, und durch Salpetersäure in Phosphorsäure verwandelt. Die phosphatische Säure zerfällt bei der Verbindung mit Basen in die zwei genannten Säuren, und wird durch höhere Oxydation in Phosphorsäure umgestaltet.

164. Phosphorsäure *(A. phosphoricum)*.

$\ddot{P} = 89{,}2310 - 43{,}966\ P + 56{,}034\ O$

auch *Knochensäure* genannt, scheint von Boyle am Ende des siebenzehnten oder von Homberg im Anfange des achtzehnten Jahrhundertes entdeckt worden zu seyn; Marggraf wies zuerst ihre Eigenthümlichkeit nach, und Thenard, H. Davy, Dulong, Berzelius, Strohmeyer, H. Rose haben sie mit besonderem Fleisse untersucht. Sie kommt verhältnissmässig selten im Mineralreiche, und zwar immer in Verbindung mit Kalk, Bitter- und Alaunerde, Uran-, Mangan-, Eisen-, Blei- und Kupferoxyd, auch nicht häufig im Pflanzenreiche vor; aber sie findet sich fast in allen thierischen Stoffen und Erzeugnissen mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Bittererde und Eisen verbunden. Sie erzeugt sich durch Oxydation des Phosphors, zum Theile durch langsames Verbrennen desselben, schneller beim raschen Verbrennen und bei der Zerlegung hochoxydirter Körper durch denselben.

165. Die *reine trockene Phosphorsäure* bereitet man durch Verbrennen trocknen Phosphors in einer mit Quecksilber gesperrten, mit durch Calciumchlorid vorher ausgetrockneter atmosphärischer Luft oder Oxygengas gefüllten, Glasglocke. Die Phosphorsäure legt sich in Form weisser Flocken an das Glas an, und überzieht in Gestalt einer glasigen Kruste das Schälchen, auf welchen der

Digitized by Google

Phosphor verbrannt wurde. Sie ist geruchlos von sehr saurem Geschmack, aber nicht ätzend, röthet Lackmus stark, schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich noch unter der Weissglühhitze. Durch die El. wird sie in Phosphor und Oxygengas zerlegt; die Kohle und mehrere Metalle, wie Kalium, Natrium, Eisen, Zink u. dgl. m. zersetzen sie mit Hülfe der Hitze, und bilden Metalloxyde und Phosphormetalle.

166. Die trockene Phosphorsäure zerfliesst an der Luft ziemlich schnell und unter Wärmeentwicklung; mit tropfbarem Wasser verbindet sie sich sehr begierig mit, hineingetauchten glühenden Körpern ähnlichem, Zischen, und bildet *Phosphorsäurehydrat* und *wässerige Phosphorsäure*. Die *wasserhaltige Phosphorsäure* bereitet man gewöhnlich entweder durch Oxydation des Phosphors, oder der phosphatischen Säure a) mit Säuren, welche dadurch desoxydirt werden, wie mit wasserfreier Schwefel-, Chlor- und Salpetersäure, b) mit tropfbarem Chlor und Königswasser; oder durch Ausscheidung der Phosphorsäure aus ihren Verbindungen mit Bleioxyd, mit Kalk, mit Ammoniak durch Schwefelsäure, oder durch die Hitze allein. Nach der österr. Ph. werden 10 Unzen reine conc. Salpetersäure mit 5 Unzen destillirtem Wasser verdünnt, in einer tubulirten weiten Glasretorte bis zum gelinden Aufwallen erwärmt, sodann kleine, ungefähr 1 Gran wiegende Stückchen Phosphor behutsam und allmälig, damit kein Übersteigen oder keine Entzündung entsteht, so lange hineingeworfen, als dieselben noch aufgelöst werden. Die Flüssigkeit wird bis zur Honigsdicke und zum gänzlichen Verschwinden der rothen salpetrigen Dämpfe eingedampft, und nachher mit so viel dest. Wasser vermischt, bis das vorschriftmässige spec. Gew. 1,500 erlangt ist. Die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit ist die *officinelle Phosphors*. Wird die syrupdicke Flüssigkeit aber weiter abgedampft und zuletzt in einem silbernen oder Platintiegel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, so erhält man *reines Phosphorsäurehydrat*.

Digitized by Google

Wird hierbei die Säure durch hineingefallene Kohle oder darin verkohlte organische Substanz zersetzt, so bilden sich Metallphosphoride, die Tiegel werden beschädiget oder gar durchlöchert. — Aus den Knochen (der Knochenkohle oder Knochenasche) wird durch Schwefels. unreine, sauren phosphors. Kalk haltige Phosphors. bereitet, welche zwar durch Neutralisation mit Ammoniak, durch Abdampfen des Filtrates und durch Entfernung des Ammoniaks mit Hülfe der Hitze kalkfrei wird, dafür aber phosphors. Ammoniak hältig bleibt; vermischt man die unreine syrupdicke Säure so lange mit 80 bis 90procentigem Weingeist, als sie dadurch noch getrübt wird, lässt man nachher die Flüssigkeit an einem kühlen Orte klar werden, sodann abgiessen, filtriren, den Weingeist abdestilliren und das Wasser durch starkes Erhitzen entfernen, so kann man auch aus den Knochen reineres Phosphorsäurehydrat erhalten; indessen wird beim Erhitzen die, während der Destillation durch Ätherbildung entstandene Weinphosphorsäure zersetzt, Kohle ausgeschieden, welche durch Reduction des Phosphors den Tiegelmassen sehr gefährlich wird.

Das Phosphorsäurehydrat, Phosphorglas, verglaste Phosphorsäure. *A. phosphoricum vitrificatum* $\dot{\ddot{P}} + \dot{H} = 100{,}4790$ ist eine sehr zähe, harte, farblose, durchsichtige, geruchlose, sehr saure, glasartige Masse, welche an der Luft zerfliesst und im Wasser und Weingeist sehr leicht auflöslich ist. Die conc. wässrige Lösung hat ein spec. Gewicht von 2,000 und Syrupsconsistenz, schiesst bisweilen in vierseitigen oder sechsseitigen Säulen an und stellt dann die *krystallisirte Phosphorsäure* ($\dot{\ddot{P}} + \dot{H}^3$ nach Brandes) dar. Die conc. Phosphorsäure lässt sich mit jedem Verhältnisse Wasser mischen. Reine *officinelle Phosphorsäure* darf beim Erhitzen keine rothen Dämpfe entwickeln, mit salpers. Silber, salzs. Baryte, mit Hydrothionsäure und mit absolutem Alkohol (Kalk, Kieselerde u. dgl.) keine Trübung zeigen. Das Phosphorsäurehydrat und die krystallisirte Säure schmelzen leicht bei erhöhter Temperatur und verflüchtigen sich bei starker Rothglühhitze. Beim Schmelzen in der Glühhitze wird die Phosporsäure in *Pyrophosphorsäure* verwandelt, d. h. sie erhält dadurch, ohne das Verhältniss ihrer Bestandtheile zu ändern, andere Eigenschaften; indem die wässrige Lösung dieser Säure die Silbersolution

Digitized by Google

weiss, den Eiweissstoff aus seiner Lösung in Flocken fällt und mit einigen Basen von den mit gewöhnlicher Phosphorsäure gebildeten verschiedene Salze liefert. Beide Säuren sind also metamere Verbindungen und die Auflösung der Pyrophosphorsäure wird nach einiger Zeit wieder in Phosphorsäure umgewandelt, welche die Silberlösung und den Eiweissstoff nicht präcipitirt; eben so wird sie durch die Hitze, durch Salpeters. und andere Säuren und durch die meisten Basen wieder in Phosphorsäure umgestaltet. Die Phosphorsäure hat für den Arzt durch ihr Vorkommen in den festen, den meisten flüssigen Theilen, den krankhaften Erzeugnissen und den Auswurfsstoffen der thierischen Körper, durch ihre Gegenwart in den kräftigen Nahrungsmitteln aus dem Pflanzenreiche und wegen ihrer arzneilichen äusseren und inneren Anwendbarkeit sowol im freien als gebundenen Zustande kein geringes Interesse; ihre genaue Kenntniss ist auch dem Apotheker nöthig, der ihrer zur Bereitung einiger phosphorsauren Salze bedarf.

167. Die Phosphors. bildet mit Basen die *phosphors. Salze, Phosphates.* Ihre Verwandtschaft gegen diese Körper ist ziemlich stark, sie neutralisirt sie beinahe vollständig, nur einige auflösliche einfachsaure Alkalien reagiren ein wenig alkalisch. Die in reinem Wasser unlöslichen Salze sind meistens in mit Salpeters., zum Theil auch in mit Salzs. und Phosphors. gesäuertem Wasser löslich, daher auch alle sauren phosphors. Salze auflöslich sind. Die auflöslichen Salze geben mit Bleioxydsalzlösungen einen weissen Niederschlag, der vor dem Löthrohre zu einer weissen, beim Erkalten eckig werdenden Perle schmilzt; Quecksilbersalzlösungen fällen phosphors. Quecksilberoxydul, ein weisses Salz; salpeters. Silberoxyd liefert damit einen gelben in Essigs. schwerlöslichen Niederschlag. Beim Erhitzen bis zum Glühen verwandeln sich die phosphors. Salze bisweilen mit Lichtentwicklung (Erglimmen) in *pyrophosphors. Salze*, welche auch durch unmittelbare Verbindung der Basen mit geglühter Phosphorsäure entstehen. Diese Salze nehmen beim Krystallisiren ein geringeres Verhältniss

Digitized by Google

Wasser auf, haben andere Krystallformen als die entsprechenden gewöhnlichen phosphors. Salze, schlagen Silbersolution weiss, als *neutrales* phosphors. Silberoxyd nieder, während die gewöhnlichen Salze damit einen gelben *basischen* Niederschlag liefern; werden aber durch Salpeters. u. s. f. wieder in gewöhnliche phosphors. Salze verwandelt. Beide Salze sind daher metamere Verbindungen. Die einfachsauren, löslichen, phosphors. Salze bilden mit Kalkwasser und Kalksalzen einen weissen, in Salpeters., Salzs. und freier Phosphors. löslichen Präcipitat. Die Schwefels. scheidet die Phosphors. durch einfache Wahlverwandtschaft aus ihren Salzen aus. Wenn die Salzgrundlage fix ist, so sind die phosphors. Salze feuerbeständig. Mit Kohle geglüht werden sie in Metallphosphoride verwandelt oder der reducirte Phosphor verflüchtiget sich, verbrennt in Berührung mit der Luft und die Base bleibt oxydirt oder reducirt zurück.

168. Der Phosphor bildet mit Hydrogen eine starre, eine tropfbarflüssige und zweierlei gasförmige Verbindungen. Der starre *hydrogenirte Phosphor* wurde von H. Rose entdeckt, von Magnus genauer erforscht, er bildet sich bei Zersetzung des Phosphorkaliums durch Wasser und stellt ein gelbes, beim Erhitzen in Phosphor und Hydrogen zerfallendes, Pulver dar. Die tropfbare Verbindung wurde von Grotthuss beim Kochen des Phosphors mit alcoholischer Kalilauge erhalten. Von den beiden gasförmigen Phosphorwasserstoffverbindungen ist die eine ein Selbstzünder, die andere nicht, beide bestehen aber aus 1 At. P. und 3 At. H. PH^3 = 21,4874, sind isomere Verbindungen. *a)* Das *selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas* wurde von Gengembre 1783 und von Kirwan 1784 entdeckt, von Dumas, Buff und mit besonderer Genauigkeit von H. Rose untersucht. Es wird durch wechselseitige Zersetzung von Phosphorcalcium und Wasser bereitet, ist farblos, riecht nach faulen Fischen, reagirt weder sauer noch basisch, hat aber in seinen Verbindungen einige Analogie mit Ammoniak, sein spec. Gewicht ist 1,846, entzündet sich in Berührung mit der Luft bei der gewöhnlichen T. mit Knall, brennt mit heller Flamme, welche weisse ringförmige Nebel entwickelt, mit Oxygengas explodirt es äusserst heftig, ist zum Athmen untauglich, wirkt giftig, kann das Verbrennen nicht unterhalten, scheint die Irrwische zu veranlassen. *b)* Das *nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas* wurde

Digitized by Google

von Davy 1812 entdeckt und von H. Rose vor Kurzem sehr genau erforscht. Es entbindet sich am reinsten beim Erhitzen der wasserhaltigen phosphorichten und unterphosphorichten Säure, und kommt in allen Eigenschaften mit dem Vorigen überein, nur entzündet es sich in Berührung mit der Luft bei der gewöhnlichen T. nicht. Es hat ebenfalls Ähnlichkeit mit den Salzgrundlagen und nähert sich in dieser Beziehung besonders dem Ammoniak. Beide Körper entwickeln sich bei der Phosphorbereitung, beim Abdampfen der phosphatischen Säure, beim Erwärmen eines Gemenges von Phosphor und geistiger Kalilauge, bei fast beendigter Zerlegung des Phosphorcalciums und der leichten Metallphosphoride überhaupt mit Wasser u. dgl. Mit Chlormetallen, mit Hydrojods., Hydrobroms. verbinden sich beide Gasarten. *Durch Wasser* wird aus diesen Verbindungen *die nicht selbstentzündliche, durch Ammoniak stets die selbstentzündliche* Modification entwickelt. — Der Phosphorstickstoff wurde unlängst von H. Rose durch Erhitzen des Phosphorchlorürammoniak oder Phosphorbromürammoniak in verschlossenen Gefässen, als ein weisses, zartes, verbrennliches Pulver, welches aber den stärksten Reagentien widersteht, erhalten und besteht aus 1 MG. Phosphor und 2 MG. Stickstoff. — Der *Phosphor* verbindet sich im directen Sonnenlichte *mit dem Ammoniak* zu einem bräunlich schwarzen, nach einiger Zeit gelb werdenden, Pulver. Das *unterphosphorichts.* und das *phosphorigs. Ammoniak* haben so wie das in schiefen rhombischen Säulen krystallisirende, an der Luft etwas verwitternde *einfach phosphors. Ammoniak* keine Anwendung. Das bei der Bereitung der Phosphors. durch Neutralisation mit Ammoniak erhaltene *doppelt phosphors. Ammoniak* kann in vierseitigen Säulen oder Octaedern krystallisirt dargestellt werden. Es schützt die mit seiner wässrigen Lösung getränkten Zeuge vor dem Verbrennen. — Bei der Darstellung des Phosphors verbindet sich ein Theil der zur Zersetzung der Phosphors. angewendeten *Kohle mit Phosphor*, geht mit demselben in die Vorlage über, schmilzt aber nicht bei derselben T. als der reine Phosphor und bleibt in dem Leder, durch welches dieser im geschmolzenen Zustande gepresst wird, zurück. Der Rückstand in der Retorte enthält das *Phosphorkohlenstoff im Maximum* mit phosphors. Kalk und Kohle. — Auch mit Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas soll sich der Phosphor verbinden können. Als erstere Verbindung wird von einigen Chemikern das bei der Phosphorbereitung mit dem Phosphor erscheinende Gas angesehen, und die zweite Verbindung soll beim Kochen eines Gemenges von Phosphor und alcoholischer Kalilauge entwickelt werden. Beide sind aber wahrscheinlich nur Gemenge von diesen Gasarten mit Phosphorwasserstoffgas und überschüssigem Hydrogengas. — Mit dem Bor verbindet sich geschmolzener Phosphor zu einer

Digitized by Google

grünen Masse; auch mit Schwefel, Selen, Chlor, Jod ist er verbindbar. Mit den Metallen vereiniget er sich ziemlich begierig und oft mit Feuererscheinung. Diese *Metallphosphoride* werden aber auch durch Zerlegung phosphors. Salze in der Hitze durch Kohle, der Metalloxyde durch Phosphor, und des Phosphorwasserstoffes durch Metalloxyde gewonnen. Sie sind grösstentheils starre, spröde, undurchsichtige, metallisch glänzende Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur selten, wol aber jedesmal in der Hitze in Berührung mit der Luft sich oxydiren, und dadurch bisweilen in phosphors. Salze umgewandelt werden; die Salpeters. bewirkt diese Umwandlung mit Hülfe der Wärme immer. Die *Alkalimetallphosphoride* zerlegen das Wasser, wandeln sich dabei in Phosphorwasserstoff, unterphosphorige Säure und Metalloxyde um. *Mit den Metallen der Erden* scheint sich der Phosphor *nicht* verbinden zu können. — Ausser dem Weingeist, Äther und den Ölen mischen sich auch die Harze und das Wachs mit dem Phosphor.

Schwefel, *Sulfur* S = 20,1165.

169. Der *Schwefel* war schon den Alten bekannt und wurde von ihnen als Arznei- und Bleichmittel auch bereits benutzt. Er kommt in allen Naturreichen vor; am häufigsten jedoch im Mineralreich. Hier findet er sich *a)* in ziemlich reinem Zustande in rhomboidalischen Octaedern krystallisirt, als natürliche Schwefelblumen in der Nähe von Vulkanen, als Niederschlag (Badschwefel) in den Schwefelwässern, häufig aber derb in nierenförmigen, braunen Stücken und Klumpen oder in grösseren Massen und Lagern, wie zu Radoboy in Kroatien, im Schwefelberge in der Nähe von Quito in Amerika, in Sicilien und Italien u. s. f., wo er durch den Bergbau gewonnen und zum Theil so rein ausgebeutet wird, dass er sogleich als Handelswaare verführt werden kann. *b)* Mit O. verbunden, kommt er als schweflichte Säure und als Schwefelsäure und in dieser Verbindung besonders häufig in den schwefelsauren Salzen vor. *c)* Als Hydrothions. mit H. ist er in der Atmosphäre hie und da zu finden und in den Schwefelquellen enthalten; *d)* sehr häufig wird er endlich mit Metallen vereinigt gefunden und zwar insbesondere mit Eisen als Schwefelkies, mit Kupfer als Kupferkies, mit Quecksilber, mit Blei u. s. f. Manche scharfe ätheri-

Digitized by Google

sche Öle des Pflanzenreiches, das vegetabilische Eiweiss, der Extractivstoff mehrer Pflanzen enthalten Schwefel; dass die Eier, Haare, Hörner u. m. a. thierische Gebilde schwefelhältig sind, ist ziemlich bekannt.

170. Der natürliche unreine Schwefel wird durch Schmelzen, Abschäumen und Abgiessen oder durch Destillation in irdenen Krügen, welche mittelst eines krummen Rohrs mit einer eingekühlten Vorlage in Verbindung stehen, oder in grossen eisernen Kesseln, welche mit eigenen Kühlkammern in Communication gesetzt sind, von den beigemengten Erdarten, dem Gypse, dem Eisenoxyde u. s. f. befreit und gereiniget; indem diese feuerbeständig sind und den Bodensatz oder Rückstand bilden. Häufig wird der Schwefel aus den Schwefelmetallen, entweder als Nebenproduct beim Rösten derselben gewonnen, oder absichtlich daraus bereitet.

Ersteres geschieht, wenn die Erze zu abgestutzten, mit Lehm u. dgl. bedeckten Pyramiden (Rösthaufen) aufgeschichtet und von unten erhitzt werden, indem der von den Metallen zum Theil getrennte Schwefel in die Höhe steigt und in den, durch die obere Decke des Haufens gestossenen, Löchern sich sammelt. Oder man nimmt das Rösten in eigenen Öfen, Meilern vor, wo der Schwefel sich in den Rauchfängen zum Theil ablagert.

Am besten wird der *Schwefel aus dem Schwefelkiese* (doppelt Schwefeleisen) *durch Destillation* bereitet.

Man nimmt diese Operation gewöhnlich in grossen, länglichen cylindrischen Gefässen, die entweder aus Töpfergut, wie an mehren Orten Teutschlands, oder aus Eisen verfertiget, in einem Galeerenofen (Schwefeltreibofen) in fast wagrechter Stellung eingemauert und mit kleinen eisernen, kühl gehaltenen Kolben an ihrer Öffnung zusammengekittet sind, vor. Das doppelt Schwefeleisen lässt bei einem gewissen Hitzgrade einen Theil Schwefel fahren, der sich in den Vorlagen sammelt, und zum Theil durch dieselben durchsickert, den sehr reinen *Tropfschwefel* bildend. Der Rückstand in den Gefässen ist Eisenprosulfurid, und unter dem Namen *Schwefelbrände* bekannt. Der in den Vorlagen enthaltene Schwefel wird herausgenommen, umgeschmolzen, abgeschäumt, decantirt und in besondere Holzformen zu *Stangen* ausgegossen; oder durch Sublimation in grossen eisernen, mit einem Helm oder Sturz versehenen Kolben, Läuterkrügen, im Läuterofen gereinigt. Die er-

Digitized by Google

haltenen *Schwefelblumen* und starren Stücke können dann nochmals umgeschmolzen und auf obige Art weiter in *Stangenschwefel* oder *Schwefelbrode* umgewandelt werden. Viel wohlfeiler gewinnt man aber den Schwefel aus dem Schwefelkiese, wenn man nach dem Beispiele der Schweden denselben in eigene Öfen einsetzt, welche lange liegende Schornsteine haben, die zunächst am Ofen aus Ziegeln gemauert, übrigens aber aus Holz gebaut sind. Die im Ofen angezündeten Schwefelkiese brennen von selbst fort, und da das Anzünden von unten geschieht, so wird in den zunächst darüber befindlichen Lagen die eine Hälfte des Schwefels ausgetrieben, welche als Dampf entweicht; kommt die Hitze sodann näher, so entzündet sich und brennt das Eisen zugleich mit der andern Hälfte Schwefel fort; die hierdurch erregte Hitze verflüchtiget wieder einen Antheil Schwefel aus der nächstfolgenden höheren Schichte Schwefelkies und diess geht so lange fort, als noch unverbrannter Kies vorhanden ist. Wenn hierbei kein Verlust Statt finden würde, so müsste man in dem Rauchfange (Schwefelfange) die eine Hälfte Schwefel ganz entweder im geschmolzenen oder im sublimirten Zustande (als Schwefelblumen) erhalten, während die andere in schwefelsaures Gas umgewandelt würde, durch das Verbrennen geht aber viel von dem verflüchtigten Schwefel verloren, und man erhält daher weit weniger, als die Theorie angibt. Der gesammelte Schwefel wird sodann auf die oben angeführte Weise gereiniget. In England wird der Schwefel aus dem Kupferkiese bereitet.

171. Die käuflichen Schwefelblumen haben immer etwas Schwefelsäure beigemengt, reagiren daher sauer und backen nicht selten bei einem grösseren Verhältnisse derselben durch das Feuchtwerden an der Luft zusammen. Sie müssen durch wiederholtes Aussüssen mit heissem Wasser davon befreit, und sodann getrocknet werden.

Der beim Rösten arsenikhaltiger Erze gewonnene Schwefel ist mit Arsen verunreiniget, welches man in den Schwefelblumen entdeckt, wenn man dieselben mit Salzsäure oder mit Königswasser digerirt, die Auflösung zur Trockne abdunstet, und den Rückstand in verdünntem Weingeiste wieder auflöst. Durch eine blanke Zinkstange wird das Arsen aus dieser geistigen Lösung in Gestalt eines dunkelfarbigen Überzuges oder kleiner Metallschuppen gefällt und sodann durch die weissen nach Knoblauch riechenden, bei der Glühhitze in Berührung mit Kohlen sich bildenden, Nebel erkannt; oder man verpufft ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 4 Th. Salpeter in kleinen Parthien in einem glühenden Schmelztiegel, löst die er-

Digitized by Google

haltene Masse in destillirtem Wasser auf, und prüft sie auf Arsen. Der Schwefel enthält manchesmal Selen; wird er mit Königswasser digerirt, das Filtrat mit Kali neutralisirt und mit schwefelichts. Ammoniak versetzt, so fällt das Selen in Gestalt rother Flocken heraus. Nach Vauquelin ist fast jeder natürliche Schwefel mit Erdharz verunreiniget, welches bei der Destillation desselben mit übergeht und beim Erwärmen des Schwefels den unangenehmen Geruch verbreitet. Aller Schwefel, selbst der Stangenschwefel enthält einen kleinen Antheil H., der durch Schmelzen nicht entfernt werden kann, der sich aber durch Wasserbildung beim Erhitzen des Schwefels mit einem wasserfreien Metalloxyde zu erkennen gibt und ungefähr 0,004 vom Gewichte des Schwefels beträgt. Der bei der Reinigung des Schwefels zurückbleibende Bodensatz oder Rückstand ist eine graue, erdige, noch etwas Schwefel haltige Masse, heisst *Rossschwefel (Sulfur caballinum)* und wird oft absichtlich aus mehreren Erdarten, die mit Schwefel bestrichen werden, bereitet, ist aber weder pharmaceutisch, noch medizinisch zu verwenden.

172. Sehr fein vertheilter, nur etwas H. oder W. haltiger und daher zum inneren Arzneigebrauche besonders geeigneter Schwefel ist *der gefällte Schwefel (Magisterium sulfuris, Lac sulfuris, Sulfur praecipitatum).* Da das dreifache Schwefelkalium, durch Zusammenschmelzen des Schwefels mit kohlens. Kali gewonnen, und das Schwefelcalcium leicht einen Arsen oder Selen oder erdige Theile haltigen Präcipitat liefern, wenn der Schwefel und das kohlens. Kali oder der Ätzkalk nicht völlig rein waren; so schreibt die öst. Ph. vor, denselben auf folgende Weise zu bereiten. Drei und ein halbes Pf. frisch und scharf getrocknetes schwefels. Natron wird mit $\frac{1}{2}$ Pf. fein gepulverter Kohlen sorgfältig gemengt und durch eine halbe Stunde in einem irdenen bedeckten Tiegel der Weissglühhitze ausgesetzt. Die erhaltene, zu Pulver zerriebene Masse (Schwefelnatrium mit schwefels. Natron und Kohle) wird in der nöthigen Menge heissen dest. W. aufgelöst, der filtrirten Auflösung so lange verdünnte Schwefels. zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht und der präcipitirte Schwefel durch Decantiren, Filtriren, Aussüssen von der Flüssigkeit getrennt, in trockenem Zustande aufbewahret.

Die Reinheit des Präparates entschädiget für die geringe Ausbeute. Hat man eine geringe Menge vollkommen reinen Schwefels

Digitized by Google

vorräthig, so könnte man durch Auflösen desselben in der Lauge des Schwefelnatriums eine grössere Menge des Präcipitates erzielen. Bei der Auflösung des Schwefelnatriums in Wasser entsteht durch Wasserzerlegung hydrothionigs. und unterschwefligs. Natron. Durch Zusatz von verdünnter Schwefels. werden beide Säuren aus ihrer Verbindung mit dem Natron ausgeschieden. Sie zerfallen sogleich in Schwefel und Hydrothions., welche zum Theil entweicht (die Operation muss daher an einem luftigen Orte oder im Freien vorgenommen werden), und in Schwefel und schweflige Säure, welche mit der noch übrigen Hydrothions. und dem schwefels. Natron aufgelöst bleibt, während durch das allmälige Absetzen des Schwefels die anfangs milchichte Flüssigkeit klar wird. Da die beiden Säuren sich aber bald selbst wieder zerlegen, und dabei Schwefel ausscheiden, so trübt sich die Flüssigkeit in Kurzem wieder. Enthält der Präcipitat etwas Kohle, so ist er graulich weiss. — Man prüft die Schwefelmilch und fein zertheilten Schwefel überhaupt, am besten auf Arsenik, indem man nach Geiger und Raimann denselben mit Ätzammoniak schüttelt, digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Salzs. oder Schwefels. versetzt. Enthält sie Arsenik, so wird die Flüssigkeit gelb und bei Zusatz von Säure entsteht ein gelber Niederschlag (Schwefelarsenik), aus welchem man den Arsengehalt berechnen kann. Wird aber Nichts gefällt, so verdampft man das Filtrat bis auf einige Tropfen und versetzt diese mit etwas Ätzammoniak, wenn man nicht schon während des Abdampfens etwas Ätzkali zugesetzt hat. Wird dieser Flüssigkeit eine Säure im Überschusse zugesetzt, so zeigt eine gelbe Trübung derselben auch die geringste Spur von Arsen an.

173. Der Schwefel ist bei der gewöhnlichen T. der Atm. eine feste, harte, leicht zerreibliche, schön hellgelbe, die El. isolirende Materie. Der krystallisirte Schwefel ist durchscheinend und selbst durchsichtig, der *Stangenschwefel (sulfur in baculis seu citrinum)* ist so wie jeder schnell erstarrte Körper undurchsichtig, zuweilen hellgrau und häufig sehr unrein; die *gereinigten Schwefelblumen (flores sulfuris loti)* stellen ein feines citronengelbes Pulver dar; sind sie pomeranzengelb, so enthalten sie Arsen oder Selen; zieht sich ihre Farbe mehr ins Grüne, so sind sie gewöhnlich noch sauer. Der *gefällte Schwefel* ist ein sehr feines, gelblich weisses Pulver, das durch Erhitzen die Farbe der Schwefelblumen erhält. Der Schwefel ist ein dimorpher Körper, der gediegene und der in

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel aufgelöste krystallisirt in rhombischen durchsichtigen Octaëdern; geschmolzener Schwefel schiesst in schiefen, undurchsichtigen Säulen mit rhombischer Basis an, wenn man durch die obere Decke der bereits nach aussen erstarrten Masse ein Loch macht und durch dieses die noch übrigen flüssigen Theile schnell ausgiesst. Er zeigt nur Geruch beim Reiben und hat bloss einen schwachen Geschmack bei längerem Halten auf der Zunge. Durch Reiben wird er elektrisch und beim schnellen Erwärmen zerspringt er in Stücke; daher knistert ein Stück Schwefel in der warmen Hand. Das spec. Gewicht des reinen Schwefels ist 1,98, das des unreinen steigt aber bis zu 2,35. Der Schwefel, auf warme Ziegelsteine gestrichen, verdunstet, und seine Dünste leuchten im Dunklen mit blauem Lichte, ohne zu verbrennen, da er sich an kalten Körpern unverändert wieder ansetzt. Er schmilzt bei + 108° und ist sodann bis zu + 140° dünnflüssig, hellgelb und durchsichtig. Bei + 160° wird er braun, dick und zähe und verliert seinen flüssigen Zustand bei + 220° — 250° fast ganz, so dass man das Gefäss ohne Gefahr seines Ausfliessens umwenden kann, und wird zugleich so tief braunroth, dass er fast schwarz aussieht. Beim Erkalten, welches nach Marx sehr ungleichförmig erfolgt, verschwindet die dunkle Farbe wieder, die Masse geht allmälig in einen flüssigeren Zustand abermals über, erstarret sodann zwischen 104° — 99°, wobei das Thermometer um 10° steigt, zieht sich stark zusammen und nachdem sie grösstentheils starr ist, sinkt erst die T. sehr rasch bis zu 100°, worauf dann ihre völlige Erkaltung wie gewöhnlich vor sich geht. Wird geschmolzener Schwefel in Wasser gegossen, so bildet er eine weiche braune Masse, welche nach einiger Zeit erst wieder gelb und fest wird. Man kann ihn in diesem weichen Zustande formen und zu Münzabdrücken (Schwefelabdrücken) benützen, die an der Luft allmälig erhärten. Hierbei soll sein spec. Gew. bis zu 2,32 steigen. Bei 316° siedet der Schwefel, bildet einen orangegelben Dampf, welcher nach Dumas ein spec. Gew. von 6,57 hat, und in wel-

Digitized by Google

chem mehrere Metalle, wie Eisen, Kupfer, Silber u. dgl. mit glänzendem Lichte zu Schwefelmetallen verbrennen. Nach diesem spec. Gew. wäre das M. Gew. des Schwefels 3mal so gross, als das angegebene. Ein Liter Dampf wiegt bei 28″ B. 0° C. 2,88141 Gramme. Dieser Dampf entzündet sich in Berührung mit warmer Luft und brennt mit blauer Flamme; ist die Luft kalt oder kommt er mit anderen kalten Körpern in Berührung, so verdichtet er sich und bildet in Gestalt eines citronengelben Mehles, die Schwefelblumen. Darauf beruht die Reinigung des Schwefels durch Destillation oder Sublimation. Der Schwefel entzündet sich in Berührung mit der Luft selbst noch unter seinem Siedepuncte und verbrennt mit blauem Lichte ganz ohne Rückstand. Das dadurch entstehende schwefligs. Gas erscheint als weisser stechender, zum Husten reizender, erstickender Nebel. Der Schwefel ist unlöslich im Wasser (säuert aber dasselbe durch seine Oxygenation bei längerer Berührung mit lufthaltigem Wasser), löslich in Weingeist, Äther, vorzüglich aber in Ölen. Man kennt vier saure Oxydationsstufen des Schwefels. Durch die unmittelbare Vereinigung desselben mit O. erhält man aber immer eine und dieselbe Verbindungsstufe, die *schweflige Säure*, welche sich sodann im Beiseyn von Wasser durch Aufnahme von mehr O. in *Schwefels.* umwandelt. Der Schwefel vereiniget sich auch mit den meisten übrigen einfachen Stoffen in bestimmten Proportionen, und bildet damit Verbindungen, die sich theils wie Säuren, theils wie Salzbasen verhalten. Erstere nennt Berzelius *Sulfide*, letztere *Schwefelbasen, Sulfuride, Sulfureta* und die weiteren Verbindungen derselben mit einander *Schwefelsalze*. Der Schwefel wird zwar nur schwierig und in kleiner Menge in die organische Mischung des höheren thierischen und menschlichen Organismus aufgenommen, und grösstentheils durch die Se- und Excretionsorgane, deren Thätigkeit er steigert, wieder ausgeschieden, er stört aber die Ernährung und die organische Metamorphose überhaupt nur in geringem Grade und ist daher bei hinlänglicher Stärke der Verdauungskraft ein

Digitized by Google

sehr schätzbares inneres Arzneimittel, das äusserlich sehr häufig mit Glück gebraucht wird. Auch zur Bereitung mehrerer pharmaceutischer Präparate wird Schwefel verwendet.

174. Der Schwefel zeigt gegen O. eine geringere V., als die bereits angeführten einfachen Stoffe, mit Ausnahme des Stickstoffs. Er bleibt an der Luft bei der gewöhnlichen T. unverändert und säuert sich nur in sehr geringer Menge, wenn er mit Wasser befeuchtet ist. Die 4 bekannten Oxydationsstufen desselben sind die *unterschweflige Säure*, die *schweflige Säure*, die *Unterschwefelsäure* und die *Schwefelsäure*.

Die unterschweflichte Säure *(A. hyposulfurosum)*, auch geschwefelte schweflige Säure, Schwefeloxyd

genannt $\dot{S} = 60{,}2330$,

wurde von Vauquelin i. J. 1800 entdeckt und von Gay-Lussac genauer untersucht. Sie ist noch nicht isolirt dargestellt worden, indem sie bei der Trennung von ihren Salzbasen, welche fast durch alle übrigen Säuren bewirkt wird, stets sogleich in Schwefel und schweflige Säure zerfällt. Sie bildet sich beim Auflösen einiger leicht oxydirbarer Metalle, wie Zink, Eisen in wässriger schwefliger Säure, beim Kochen schwefelichtsaurer Salzlösungen mit Schwefel, vorzüglich beim Kochen von Schwefel mit wässrigen Alkalien, beim Schmelzen eines Alkali's mit Schwefel, beim Zusammenmischen hydrothions. Salze und schwefliger Säure und beim Aussetzen der wässrigen Schwefelleberlösungen an die Luft. Auch scheint sie beim Zusammentreffen von Schwefel und wasserfreier Schwefelsäure zu entstehen, und sodann mit dieser Säure verschieden gefärbte Verbindungen einzugehen.

Schweflige Säure *(A. sulphurosum)* $\ddot{S} = 40{,}1165$ oder $\ddot{\dot{S}} = 80{,}2330$, flüchtiger Schwefelgeist, *Spiritus sulfuris per campanam*, Schwefligsaures Gas, *Gas acidum sulfurosum*.

Sie wurde schon in den ältesten Zeiten zum Bleichen benutzt, aber zuerst von Stahl als Säure erkannt und sodann von Priestley, Gay-Lussac und Andern genauer erforscht. Sie bildet sich bei Verbrennung des Schwefels an der Luft und im Oxygengas, und kommt auf diese Art gebildet bei Vulkanen, sowol als Gas, als auch in Mineralquellen vor. Sie erzeugt sich beim Erhitzen eines Gemenges aus Schwefel und mehreren Metalloxyden, beim Erhitzen der Schwefels. mit Kohle, Metallen und andern brennbaren Kör-

Digitized by Google

pern und endlich bei der Zerlegung der unterschwefligten Säure und Unterschwefels. Früher verbrannte man Schwefel in einer mit atm. Luft gefüllten, mit Wasser gesperrten Glasglocke und erhielt eine geringere Menge wässerige schweflige Säure; jetzt kocht man in einer Retorte metallisches Quecksilber mit gleichviel englischer Schwefels. und fängt das reine Gas über Quecksilber auf (das durch Desoxydation eines Theiles der Schwefels. entstandene Quecksilberoxyd bleibt, mit der übrigen Schwefels. zu Quecksilbervitriol verbunden, im trocknen Zustande in der Retorte zurück); oder man erhitzt ein Gemenge von 100 Th. gepulverten Braunstein und 12 bis 14 Th. Schwefelblumen und fängt das in reichlicher Menge entwickelte Gas wie oben auf, oder leitet es in kaltes Wasser, wenn man wässrige tropfbare Säure benöthiget. Um sie durch Druck oder Erkältung im wasserfreien tropfbaren Zustand zu erhalten, nimmt man nach Faraday die theilweise Desoxydation der Schwefels. durch Quecksilber in einer starken, in zwei ungleiche Schenkel gekrümmten, an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre vor, und hält das eine kürzere Ende derselben kühl, während man in dem andern längeren Schenkel das Gemenge zum Kochen bringt, indem hier das später entwickelte Gas das früher entbundene zu einer tropfbaren Flüssigkeit zusammendrückt; oder man leitet nach Bussy auf gewöhnliche Art bereitetes schwefligs. Gas durch ein mit Eis umgebenes Gefäss, und durch eine lange mit Calciumchlorid gefüllte Röhre in eine kleine Flasche, welche mit einer Frostmischung aus 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Eis umgeben und mit einer, mit dem einen Schenkel in Quecksilber tauchenden, Sicherheitsröhre versehen ist. Die wasserfreie tropfbare schweflige Säure muss in gut verschlossenen Gefässen bei einer T. unter 0° verwahrt werden.

Die *trockene schweflige Säure* ist *im tropfbaren Zustande*, welcher zuerst durch Monge und Clouet bekannt wurde, eine wasserhelle, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit von 1,42 bis 1,45 spec. G., welche durch ihr eigenes Verdünsten in der Gurike'schen Leere zu einer weissen, flockigen Masse gesteht, bei 28″ B. schon bei — 10° siedet, und dabei so viel Wärme bindet, dass eine sehr starke Erkältung in ihrer Nähe entsteht und sie selbst zu kochen aufhört. Beim Vermischen mit Wasser verflüchtiget sich ein Theil sogleich und der andere sinkt wie ein schweres Öl zu Boden, wird dieses sodann aufgerüttelt, so siedet die Säure und das Wasser gefriert. Wird die trockene flüssige Säure auf Baumwolle getröpfelt, womit die Kugel eines Quecksilberthermometers umgeben ist, so gefriert das Quecksilber. Ein auf dieselbe Weise behandelter Weingeistthermometer zeigt bei dem gewöhnlichen Luftdrucke — 57° und im luftleeren Raume sogar — 68°. Sie

Digitized by Google

wird auf dieselbe Art zum Condensiren des entwässerten Ammoniak, Chlor- und Cyangases verwendet. Das *trockene schwefligs. Gas* ist ungefärbt, bildet in Berührung mit dem atm. Wassergas weisse Dämpfe, hat einen äusserst reizenden Geruch und zwar den des brennenden Schwefels, einen widerlich sauren Geschmack, ein spec. Gew. von 2,2116, ein Liter wiegt bei 28″ B. und 0° C. 2,87035 Gramme, röthet anfangs die blauen Pflanzenfarben, entfärbt sie aber bald gänzlich, indem es sich mit den organischen Färbestoffen überhaupt zu farblosen in Wasser löslichen, durch Säuren zersetzbaren Verbindungen vereiniget, und ist daher ein geschätztes Bleichmittel (des Waschschwammes, des Strohes u. dgl.). Brennende Körper verlöschen sogleich darin; auch zum Athmen ist es untauglich; es tödtet hineingebrachte Thiere sehr schnell. Es wird als äusseres Arzneimittel verwendet, indem die durch Verbrennung des Schwefels bereiteten sogenannten Schwefelräucherungsbäder diesem Gase ihre Wirksamkeit verdanken. — Das schwefligs. Gas wird bei der Glühhitze durch H., bei der gewöhnlichen T. und Gegenwart von Wasser durch Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt. Mehrere Metalle vereinigen sich mit beiden Bestandtheilen desselben und bilden Schwefelmetalle und Metalloxyde. — Mit Wasser verbindet sich das schwefligs. Gas, es verdichtet sich mit den Wasserdämpfen, wird von dem tropfbaren Wasser in grosser Menge (bei 18° 1 Vol. Wasser 44 Vol. schwefligs. Gas oder 0,12 dem Gewichte nach) verschluckt und stellt sodann die *wässrige schweflige Säure, Spiritus sulfuris per campanam* dar, welche einen sehr sauren, unangenehm stechenden Geschmack, den Geruch, die bleichende Kraft und die übrigen Eigenschaften des Gases hat. Ihr spec. Gew. ist im concentrirtesten Zustande 1,04. Beim Gefrieren entweicht das Gas nicht, aber bei länger fortgesetztem Kochen, zum Theil auch schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, während die dann noch übrige Säure O. aus derselben anzieht und sich ziemlich rasch in Schwefels. umwandelt. — Mit salzfähigen Grundlagen bildet die schweflige Säure, die *schwefligs. Salze, Sulfites*, wovon aber keines eine Anwendung hat. — Der Weingeist und einige andere organische Flüssigkeiten absorbiren das schwefligs. Gas.

Die Unterschwefelsäure *(A. hyposulfuricum)* $\ddot{S} = 90{,}2330$

wurde i. J. 1819 von Welter und Gay Lussac entdeckt, und im Hydratzustande dargestellt. Sie kann auch als eine Zusammensetzung aus gleichen Mischungsgew. Schwefels. und schwefliger Säure betrachtet werden, hat eine um die Hälfte geringere Sättigungscapacität als die Schwefels. und bildet sich beim Zusammen-

Digitized by Google

treffen der wässrigen schwefligen Säure mit Braunstein und beim Zusammenbringen der Schwefels. mit mehreren organischen Substanzen, wie mit Alkohol. (Elix. Acid. Halleri.) Sie wird von dem unterschwefligs. Manganoxydule mittelst hydrothions. Baryt auf den Baryt übertragen und von diesem durch verdünnte Schwefels. getrennt, sodann bei sehr gelinder Wärme und zuletzt in der Guerike'schen Leere concentrirt. Die wässrige Unterschwefels. ist eine geruchlose Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, welche schon bei gelinder Hitze in schwefligte Gas und Schwefelsäurehydrat zerfällt und an der Luft allmälig in wässrige Schwefels. verwandelt wird. Sie bildet mit Basen die leicht löslichen und schön krystallisirenden *unterschwefels. Salze, Hyposulfates.* Die Verbindung der Unterschwefels. mit Weingeist ist ein vorzügliches, aber leider nach seinem Alter sehr ungleichförmiges Arzneimittel.

Schwefelsäure *(A. sulfuricum)* $\ddot{S}$ = 50,1165 — 40,139 S + 59,861 O.

Vitriols., Vitriolöl, Oleum Vitrioli, im verdünnten Zustande Vitriolgeist, Spiritus Vitrioli.

175. Die Schwefels. scheint schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen zu seyn. Basilius Valentinus kannte die Bereitung der rauchenden Schwefels. aus Eisenvitriol. Im Jahre 1720 wurde die Schwefels. in England zuerst durch Verbrennen des Schwefels dargestellt, doch wurde dieses Verfahren erst i. J. 1746 fabriksmässig ausgeführt. Gegenwärtig ist diese Bereitungsart beinahe allgemein angenommen. Die wasserfreie Schwefels., welche man zuerst aus der rauchenden Schwefels. durch Destillation dargestellt hat, wurde anfangs für eine unvollkommene Schwefels. angesehen, bis Vogel und Döbereiner gezeigt haben, dass gerade sie die reinste Schwefels. ist. Ihre Zusammensetzung wurde durch Klaproth, Bucholz und Berzelius am genauesten ausgemittelt. Die Schwefels. kommt frei in vulkanischen Quellen, wie im Pusambio, Rio vinagre in Neugranada, in den sauren Quellen in den vereinigten Staaten, im Schwefelsäuresee auf Java; mit Basen vereinigt nicht allein im Wasser, sondern sehr häufig im Mineralreiche, wie im Gyps, Vitriol, Schwerspath, Alaun, Bittersalz u. s. w. vor. In Verbindung mit Basen ist sie auch in der organi-

Digitized by Google

schen Natur aber in bei weitem geringerer Menge zu finden. Sie entsteht durch Oxygenation des Schwefels und der schwefligen Säure. Wird nemlich befeuchteter Schwefel, werden Schwefelmetalle (Kiese) der atm. Luft durch längere Zeit ausgesetzt, oder werden Schwefel und Schwefelmetalle mit Salpeters., wässrigem Chlor oder Königswasser digerirt und gekocht, oder werden sie mit Salpeter-, chlor-, brom-, jodsauren Salzen verpufft, so verwandelt sich der Schwefel in Schwefels. und die Schwefelmetalle in schwefels. Salze. Durch Mitwirkung des Wassers bilden sich aus der schweflichten Säure und den schwefelichts. Salzen in Berührung mit der atm. Luft, Schwefels. und schwefels. Salze. In der Glühhitze erzeugt sich beim Zusammentreffen von schwefelichts. Gas und der atm. Luft mit Hülfe des Platinschwammes Schwefels. Bringt man schwefligs. Gas, atm. Luft, Salpetergas und Wasserdampf zusammen, so bildet sich sogleich Schwefels. u. s. f.

176. Man bereitet die Schwefels. im Grossen auf zweierlei Art: 1. *aus Eisenvitriol*, wodurch man *rauchende Schwefels.* erhält, und 2. *durch Verbrennen des Schwefels*, wodurch *englische Schwefels.* gewonnen wird.

177. *Rauchende Schwefels. Nordhäuser Schwefels. Rauchendes Nordhäuser. Sächsisches Vitriolöl, Acidum sulfuricum fumans s. nordhusiense, Oleum vitrioli fumans s. nordhusianum.* Der Eisenvitriol wird in offenen flachen Gefässen so lange calcinirt, bis er röthlich wird, theils um ihn vom grössten Theile des Krystallwassers zu befreien, theils um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, welches die Schwefels. nicht so fest hält, und sodann in irdenen Kolben, Retorten oder Röhren der Destillation bei starker Glühhitze unterworfen. Die zuerst übergehende verdünnte Säure (Vitriolspiritus) wird nicht aufgefangen, man erhält hierauf in der, bei dem Weisswerden der Dämpfe angelegten, Vorlage eine *Verbindung von Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefels.* In den Destillirgefässen bleibt ein braunrothes Pulver zurück, welches Eisenoxyd mit noch unzersetztem schwefels. Eisenoxyd und einigen

Digitized by Google

andern Beimengungen ist und *Colcothar, Engelroth, Caput mortuum vitrioli* heisst.

Nach Bussy erhält man rauchende Schwefels., wenn man die Dämpfe von vorher stark geröstetem Eisenvitriol in Schwefelsäurehydrat leitet. Wird scharf getrocknetes, doppelt schwefels. Natron oder Kali starker Glühhitze in verschlossenen Gefässen ausgesetzt, so erhält man ebenfalls rauchende Schwefels.

Die rauchende Schwefels. enthält im concentrirtesten Zustande beiläufig $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes wasserfreie Schwefels. und $\frac{3}{4}$ Schwefelsäurehydrat, ist eine rauchende, dicke, ölartige, gewöhnlich braune Flüssigkeit; diese Farbe ist keine ihr wesentlich zukommende Eigenschaft, sie rührt von hineingefallenen und darin verkohlten organischen Substanzen, manchmal auch von Selen her. Die weissen, stechend sauren Dämpfe, welche sie an der Luft ausstosst, sind verflüchtigte und mit dem atm. Wassergase condensirte wasserfreie Schwefels. Sie hat einen höchst sauren und ätzenden Geschmack, verkohlt sogleich die organische Substanz, mit der sie in Berührung kommt, ist daher ein tödtliches Gift. Das spec. Gew. der concentrirtesten Säure ist 1,86. Sie siedet bei 40—50°, bei noch niedrigerer T., wenn sie mehr wasserfreie Säure enthält, welche dabei entweicht, während das Schwefelsäurehydrat zurückbleibt. Sie krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen Säulen bei 0°. Zum Wasser hat sie eine sehr starke V., veranlasst die Bildung desselben aus seinen Bestandtheilen, verdichtet die Wasserdämpfe und mischt sich mit dem tropfbaren Wasser unter starker Temperaturerhöhung und mit lebhaftem Zischen. Diese rasch zusammentreffenden Flüssigkeiten gerathen sogleich unter heftigem Aufwallen und Spritzen ins Sieden oder sie explodiren wol gar und zersprengen das Gefäss. Es muss daher die Säure nur in geringer Menge unter beständigem Umrühren dem Wasser behutsam zugemischt werden, und es darf nie das Wasser in die Säure gegossen werden.

178. *Die englische Schwefels., französische Schwefels., weisse Schwefels., nicht rauchendes gemeines Vitriolöl, A. sulfuricum Anglicorum album s. concentratum, Oleum vitrioli commune*

Digitized by Google

ist Schwefelsäurehydrat und wird gegenwärtig durch Verbrennen eines Gemenges von 8 Th. Schwefel und 1 Th. Salpeter, welches mit etwas Werg geschichtet worden ist, in grossen bleiernen Behältern, Bleikammern, in welche beständig Wasserdämpfe und atm. Luft hineingeleitet werden, bereitet. Man verbrennt wol auch den Schwefel für sich allein und entwickelt das Salpetergas aus, auf einer Schale über dem Schwefel befindlichem, Salpeter durch die Hitze des brennenden Schwefels oder zugleich durch etwas demselben beigemengte Schwefels.; oder man entbindet das Salpetergas aus einem kochenden Gemische von Salpeters. und Zuckersyrup (Melasse) oder Stärke und leitet es wie die Wasserdämpfe und die Luft in die Kammern hinein. Philips lässt mittelst Pumpen ein Gemenge von schwefligs. Gas und atm. Luft durch glühende Porzellan- oder Platinröhren strömen, in welchen sich spiralförmig gewundener, feiner Platindraht, oder besser Platinschwamm befindet, und fängt die gebildeten schwefels. Dämpfe in mit Wasser beständig benetzten Kammern auf. Die erzeugte Schwefels. verbindet sich immer sogleich mit dem Wasser und schlägt sich mit demselben in tropfbarer Form nieder. Sie wird aus den Kammern in bleierne Kessel oder Pfannen geleitet, in diesen zum Theil, zuletzt aber in gläsernen Retorten oder platinenen Destillirgefässen von schwefliger, salpetriger und Salpeters., so wie von Wasser und der vielleicht beigemischten Salzs. möglichst befreit. Die auf diese Art concentrirte, von den flüchtigen Säuren gereinigte, in dem Destillirapparate zurückbleibende noch heisse Säure wird mittelst eines eigenen eingekühlten Hebers kalt in steingutene Krüge oder gläserne Flaschen abgezogen. Der Bodensatz in den Destillirgefässen ist gewöhnlich schwefels. Eisenoxyd.

Das schwefligs. Gas durch das Verbrennen des Schwefels gebildet, kommt mit der, aus dem Salpetergas und dem O. der Luft erzeugten, salpetrigen Säure in Gegenwart von Wasser zusammen, und wird sogleich auf Kosten der salpetrigen Säure, welche zu Salpetergas desoxydirt wird, in Schwefels. umgewandelt, welche sich mit dem Wasser, als tropfbare Säure und manchmal selbst

Digitized by Google

mit salpetriger Säure als eine feste, weisse, krystallinische Masse als salpetrige Schwefels. in den Kammern niederschlägt, oder an die Wände derselben ansetzt. Das ausgeschiedene Salpetergas wird sogleich durch das O. der fortwährend hineingeleiteten Luft wieder gesäuert und dient sodann wieder zur Oxygenation einer neuen Menge schwefliger Säure u. s. f. so lange als noch brennender Schwefel und Salpetergas vorhanden ist. Da letzteres durch das öfter nothwendige Lüften der Kammern verloren geht, so nähert sich die Operation mit dem Verlust derselben allmälig ihrem Ende. Durch Versuche in gläsernen Gefässen in Kleinem lässt sich dieser Vorgang deutlich nachweisen.

Die englische Schwefels. ist wasserhaltige Schwefels., wasserhell, doch zuweilen bräunlichgelb, dickflüssig, ölartig, nicht rauchend, von 1,845 spec. Gew. Sie ist sehr ätzend und verkohlt organische Substanzen noch ziemlich rasch. Bei — 25° schiesst sie in säulenartigen Krystallen an. Sie zieht begierig Wasser aus der Luft an und muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahret werden. Die im Handel vorkommende Schwefels., sowol die rauchende als die englische ist nicht chemisch reines Schwefelsäurehydrat. Erstere enthält nicht nur wasserfreie Schwefels., sondern ist auch häufig mit Kohle, mit Selen, mit Eisen, mit Erden verunreiniget; letztere hält mitunter noch Salpeters. oder Salzs. und ist häufig durch den Gehalt an schwefels. Blei und Eisen, dann durch mehrere Salze aus dem vorgeschlagenen Brunnenwasser und zuweilen durch das Titan und Arsen des verwendeten Schwefels unrein geworden. Die käufliche Schwefels. muss daher zum pharmaceutischen Gebrauche durch Destillation gereiniget oder rectificirt werden.

179. Wenn man nun die rauchende Schwefels. zu diesem Zwecke in einer gläsernen Retorte, welche sich bis an den Hals im Sandbade befindet und mit einer trocknen Vorlage in Verbindung steht, die mit Eis oder Schnee umgeben ist, anfangs gelinde erhitzt, so verflüchtiget sich wasserfreie Schwefels., welche in der kalten Vorlage condensirt wird und sich in weissen Nadeln an die Wände derselben ansetzt. Da immer etwas Wasser mit übergeht, so bilden die Dämpfe sichtbare Nebel. Das Schwefel-

Digitized by Google

säurehydrat, welches einen viel höheren Siedepunct hat, bleibt in der Retorte zurück.

Diese trockene oder *wasserfreie Schwefels.* heisst auch *feste Schwefels., eisartiges Vitriolöl, A. sulfuricum anhydrum, Oleum vitrioli glaciale,* ist bei niederer Temperatur fest und bildet weisse, federartige oder nadelförmige, dem Asbest ähnliche, biegsame Krystalle von 1,97 spec. Gew. Jene Säure, welche sich mit der geringen Menge Wasser, die im Apparate enthalten war, oder mit verflüchtigt worden ist, verbunden hat, legt sich gewöhnlich als eine ungefärbte, durchsichtige, eisartige Masse an die Wände der Vorlagen an, kann aber auch in regelmässigen Krystallen erhalten werden und ist ein *Hydrat der Schwefels.,* welches auf 2 M. Gew. Säure, 1 M. Gew. Wasser enthält. Die trockene Säure schmilzt bei 25° und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in einen unsichtbaren Dampf, welcher begierig Wasser anzieht und mit diesem sogleich dicke, weissgraue, erstickende Nebel bildet. Sie ist höchst ätzend, zerstört feuchte, organische Substanzen auf der Stelle, kann aber zwischen den trocknen Fingern wie Wachs gerollt werden und röthet völlig trocknes Lackmuspapier nicht. Ihre Dämpfe durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zerfallen in 2 Vol. schwefligs. Gas und 1 Vol. Oxygengas. Durch Kohle, Phosphor (unter Feuererscheinung), Schwefel und Metalle wird sie theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer T. in schweflige Säure oder Schwefel verwandelt, während sich diese Körper oxydiren. *Mit Schwefel* bildet sie drei *eigenthümliche Verbindungen,* eine *braune, grüne* und *blaue,* die bei niederer T. fest oder tropfbarflüssig sind und durch Wasser, welches sich mit der Schwefels. unter Temperaturerhöhung verbindet, zersetzt werden, wobei schweflichte Säure entweicht und Schwefelmilch niederfällt. Selen, Jod und Tellur lösen sich in wasserfreier Schwefels. ohne Veränderung auf, und werden durch Wasser wieder ausgeschieden. Die trockene Schwefels. hat eine sehr starke V. zum Wasser. Wird ein Quentchen derselben mit so viel Wasser gemischt, als gerade zur Bildung von Schwefel-

Digitized by Google

säurehydrat erforderlich ist, so geschieht die Verbindung mit Feuererscheinung, Explosion und Zerschmetterung des Gefässes, indem beide Körper sogleich in Dämpfe verwandelt werden. — Das bei der Destillation der trockenen Schwefels. in der Retorte zurückgebliebene Schwefelsäurehydrat wird, nachdem die Vorlage gewechselt worden ist, mit Vorsicht bis zu seinem Siedepuncte erhitzt, und die Hitze behutsam und gleichförmig, bis alle Säure übergegangen ist, unterhalten.

180. Die englische Schwefels. wird ebenfalls durch Destillation rectificirt; die Operation muss aber sehr behutsam vorgenommen werden, indem durch das Stossen der Säure beim Kochen und den plötzlichen Uebergang derselben in die Dampfform, die Gefässe nicht selten, besonders am Halse zerspringen. Man verhindert dieses durch allmäliges Erhitzen, durch lebhafte und gleichförmige Unterhaltung des Feuers, bis der Rückstand in der Retorte trocken ist; sicherer durch in die Retorte gebrachte Glassplitter, oder besser Platindrahtstückchen; am sichersten nach Berzelius durch Erhitzen der Retorte von oben, wodurch die obere Hälfte der Säure zuerst kocht und ohne Aufstossen überdestillirt. Die Vorlage muss auch hier gewechselt werden, weil die ersten Portionen nicht selten Salzs., Salpeters. oder schweflichte Säure enthalten.

181. Die *gereinigte, concentrirte Schwefels., A. sulfuricum concentratum rectificatum, das chemisch reine Schwefelsäurehydrat* $\ddot{S}\dot{H} = 61{,}3644$ ist eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit von öliger Consistenz und 1,850 spec. Gew., welche einen sehr sauren ätzenden Geschmack hat, die organischen Substanzen bei gewöhnlicher T. zerstört und verkohlt; erst bei 38° im verschlossenen (in der Thermometerkugel) bei 25° im nicht verschlossenen Raume gefriert, bei 327° nach Dalton siedet und sich dabei vollständig ohne Rückstand verflüchtiget. Sie zieht begierig Wasser an (muss daher in gut verschlossenen Gefässen verwahret werden, damit sie nicht schwächer wird) und ver-

Digitized by Google

bindet sich unter starker Volumsverminderung mit demselben. Mit tropfbarem Wasser erhitzt sie sich sehr stark (noch mehr mit Weingeist). Mischt man sie mit 1 M. Gew. Wasser, so erhält man eine Säure von 1,780 spec. Gew., welche wie die rauchende Säure schon bei 0° krystallisirt. Wird ein Theil concentrirte Schwefels. in einem feinen Strahle in 6 Th. Wasser unter fleissigem Umrühren und Schütteln desselben gegossen, so erhält man eine Mischung, welche ein spec. Gew. von 1,090 hat, nicht mehr ätzend ist, die organischen Substanzen auch nicht mehr verkohlt, sich mit jedem Verhältnisse Wasser ohne Temperaturerhöhung mischen lässt und verdünnte Schwefels., Vitriolgeist, *Acidum sulfuricum dilutum, Spiritus vitrioli* heisst. Dass bei dem Vermischen von concentrirter Schwefels. mit Eis und Schnee anfangs Wärme, bei mehr Eis aber ein bedeutender Kältegrad hervorgebracht wird, wurde schon erwähnt. Das Schwefelsäurehydrat kann nur durch Vereinigung mit wasserleerem, neutralem, schwefels. Kali oder Natron, oder Eisenoxyd durch allmäliges Erhitzen eines solchen Gemisches bis zum Glühen und nachherige Destillation desselben in wasserfreie Säure umgewandelt werden. Die Schwefels. bildet mit salpetriger Säure mit Bors., mit Jods. krystallinische Verbindungen, Doppelsäuren. Sie wird zu vielfältigen Zwecken benutzt, sie dient zur Bereitung der meisten Säuren, des Äthers als Reagens, zur Auflösung des Indigo u. dgl. m.; die Gerber benutzen sie, um die Häute aufzuschwellen u. s. f. Mit viel Wasser verdünnt bildet sie die mineralische Limonade, welche ein adstringirendes, säuerliches Arzneimittel ist und häufig gebraucht wird. Mit gleichen Theilen Weingeist von 38° oder von 0,85 vermischt, wird sie als *Aqua Rabelii* oder *Liquor Acidus Halleri* angewendet. Äusserlich könnte die conc. Säure als Ätzmittel dienen, wird aber als solches nur selten benutzt, häufiger wird sie im verdünnten Zustande verwendet.

182. Mit den Basen liefert die Schwefels. die *schwefels. Salze, Sulfates.* Sie zerlegt vermöge ihrer starken V. zu denselben die meisten Salze. Die sauren, schwefels. Salze sind

Digitized by Google

sämmtlich in Wasser löslich, sie zerfallen bei ihrer Lösung nicht selten in neutrale oder basische und sehr saure Salze. Die neutralen sind zum Theil, die basischen sämmtlich in Wasser unlöslich oder schwerlöslich. Die löslichen schwefels. Salze geben mit aufgelöstem Baryt und Bleioxydsalzen einen weissen, in Wasser und Salpeters. unlöslichen Niederschlag. Die neutralen, schwefels. Alkalien sind mit Ausnahme des schwefels. Ammoniaks feuerbeständig; die schwefels. Erden und die schwefels. schweren Metalloxyde (Vitriole) lassen in der Hitze die Säure fahren. In der Glühhitze werden die schwefels. Salze durch Bors. und Phosphors. zersetzt; bei der gewöhnlichen T. scheidet die Klees. und Traubens., die Schwefels. aus dem Gypse, Weins. und Traubens. aus dem schwefels. Kali aus. Kohle reducirt die schwefels. Salze in der Glühhitze und wandelt sie meistens in Schwefelmetalle um, in den erdigen Salzen reducirt sie bloss die Säure zu Schwefel, welcher entweicht, während die Erde zurückbleibt; das Hydrogen und mehrere Metalle äussern in der Glühhitze ähnliche Wirksamkeit auf schwefels. Salze. — Ungeachtet des höchst ätzenden Geschmackes der concentrirten Schwefels. wird sie doch häufig aus Unvorsichtigkeit und nicht selten sogar absichtlich verschluckt, wodurch Vergiftungen der schrecklichsten Art veranlasst werden, welche fast immer tödtlich sind. Die organischen Theile, welche von ihr berührt worden sind, findet man roth, brandig und ganz oder theilweise in einen schwarzen Brei verwandelt. Seifenwasser, gebrannte Magnesia und reichliche Gaben von Öl neutralisiren zwar die Schwefels. und lindern etwas den Schmerz, können aber die bereits geschehenen Zerstörungen nicht aufheben. Zur Ausmittlung der Schwefels. wird die erbrochene oder im Magen enthaltene Flüssigkeit mit Lackmus geprüft; reagirt sie stark sauer, so wird sie getheilt. Die eine Hälfte lässt man mit metallischem Kupfer oder Quecksilber kochen, um schweflichte Säure zu erhalten; die andere Hälfte wird mit fein gepulvertem kohlens. Kalk gesättiget, der erhaltene schwefels. Kalk auf einem Filtrum gesammelt, in kochendem

Digitized by Google

Wasser aufgelöst, die heiss filtrirte Auflösung mit salzs. Barytlösung präcipitirt. Der weisse, in Salpeters. unlösliche Niederschlag dient schon als Beweis, kann jedoch, mit Kohle durch eine Stunde geglüht, in Schwefelbaryum umgewandelt werden, welches sodann durch sehr verdünnte Salzs. zerlegt, Hydrothions. und Schwefel liefert. Wird aber das Lackmuspapier nur schwach geröthet, so werden die Flüssigkeiten filtrirt, das Filtrat bis zur mässigen Concentration abgedampft und eine herausgenommene Probe desselben mit Kali geprüft. Entsteht keine Trübung oder Niederschlag, so wird bis zur Trockniss abgedampft, worauf man dann durch Destillation der trockenen Masse bei schwacher Rothglühhitze eine Flüssigkeit in der Vorlage erhält, welche aus empyreumatischem Öle mit Ammoniak und schwefligs. Ammoniak oder mit saurem, schwefligs. Ammoniak besteht. Sie wird mit Königswasser gekocht, der erhaltene schwefels. Ammoniak durch fortgesetztes Kochen vom Säureüberschuss befreit, mit dest. Wasser verdünnt und mit salzs. Baryt die Schwefels. herausgefällt.

Schwefels. Ammoniak *(Sulfas Ammoniae, Ammonium sulfuricum)*

$\dot{N}H^3\ \ddot{S}\dot{H} = 82{,}8118$ Glauber's geheimer Salmiak *(Sal ammoniacum secretum Glauberi).*

Es wurde im 17. Jahrhundert von Glauber entdeckt und als Arzneimittel gebraucht. Es kommt in der Natur als Mascagnin vor.

Das schwefels. Ammoniak wird durch Zerlegung von kohlens. Ammoniak mittelst Schwefels. oder mittelst Alaun, Eisenvitriol, Gyps im Grossen bereitet, und wird rein durch unmittelbare Verbindung des Ammoniaks mit verdünnter Schwefels. oder durch Zersetzung des reinen Salmiaks oder kohlens. Ammoniaks mit verdünnter Schwefels. und Krystallisiren der neutralen, durch Erhitzen von Salz- oder Kohlens. befreiten Verbindungen dargestellt. Es krystallisirt in wasserhellen, rhombischen, unregelmässig sechs- und zwölfseitigen Säulen, mit zwei oder sechs Flächen zugespitzt und ist mit dem einfach schwefels. Kali isomorph; hat einen scharfen, salzigen, bittern Geschmack; verwittert etwas in warmer Luft; löst sich in 2 Th. kalten und 1 Th. kochenden Wassers auf. Beim Erhitzen wird es zum Theil in Wasser, Stickgas, Ammoniak, schwefligte Säure zerlegt, während der andere Theil sich unzer-

Digitized by Google

setzt sublimirt. Es wird gegenwärtig als Arzneimittel nicht verwendet, dient aber zur Bereitung des kohlens. und salzs. Ammoniaks.

183. Mit dem Hydrogen verbindet sich der Schwefel nicht unmittelbar, durch Mitwirkung anderer Verwandtschaftskräfte und des *status nascens* erhält man aber mehrere Verbindungen, wovon besonders zwei, die bei gewöhnlicher T. *tropfbare hydrothionige Säure* und die bei gewöhnlicher T. *gasförmige Hydrothions.* unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen. Ausserdem ist aber fast jeder Schwefel hydrogenhaltig, so, dass ein gewisser Hr. Corbett sich verleiten liess, den *Schwefel* für *eine Zusammensetzung aus Thiogen* und *Hydrogen* anzusehen.

184. *Die hydrothionige Säure (A. hydrothionosum)* $S^5 H = 101{,}8304$? heisst auch *Wasserstoffschwefel, hydrogenirter Schwefel, Wasserstoffsulphid im Maximum*, enthält öfter mehr Schwefel als in der Formel angegeben ist, und nach Liebig auch etwas Wasser. Sie wurde von Scheele entdeckt, von Berthollet und in neuester Zeit von Thenard genauer erforscht, der dieselbe in ihren Eigenschaften mit dem oxygenirten Wasser analog finden will. Sie ist stets Kunstproduct und bildet sich beim Auflösen des Schwefels in alkalischen Laugen, beim Auflösen der Schwefelleber in Wasser, beim Sättigen eines löslichen hydrothions. Salzes mit Schwefel.

185. Man bereitet die hydrothionige Säure, indem man eine Auflösung von Kalischwefelleber mit Schwefel kocht und die filtrirte Flüssigkeit in verdünnte Salzs. von 1,16 spec. Gew. giesst, wobei sich am Boden des Gefässes ölige Tropfen von hydrothioniger Säure sammeln; es fällt sich zugleich etwas Schwefel und hydrothions. Gas entweicht unter Aufbrausen. Man trennt nach abgegossener Flüssigkeit den Schwefel von der Säure mechanisch. Man erhält auch durch Zerlegung einer concentrirten, gesättigten, wässrigen Auflösung des Schwefels in Kalk mit überschüssiger Salzs., hydrothionige Säure und nimmt die Operation in einem Scheidetrichter vor, aus welchem man zu Ende der Operation die abgelagerte Säure ablässt, welche in mit Salzs. befeuchteten, gut verschlossenen Gefässen auf-

Digitized by Google

bewahret wird. Die hydrothionige Säure ist eine tropfbare, im reinsten Zustande dünnflüssige, meistens aber dickflüssige, ölige, durchsichtige, bräunlich- oder grünlichgelbe, etwas klebrige Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch nach faulen Eiern und widerlich brennendem Schwefelgeschmack. Ihr spec. Gew. ist nach Thenard beiläufig 1,769; sie bleicht Lackmus. Sie zersetzt sich sehr leicht selbst unter Wasser, entbindet Hydrothiongas, und setzt Schwefel ab, so dass zuletzt reiner Schwefel zurückbleibt. Durch Wärme und viele feste pulvrige, besonders hygroscopische Körper, wird diese Zersetzung beschleuniget. An der Luft verbrennt sie mit blauer Flamme und ist sehr leicht entzündlich. Nach Thenard zersetzen alle jene Körper, welche das oxygenirte Wasser zerlegen, unter ganz ähnlichen Erscheinungen diese Säure. Durch Säuren wird ihre Zersetzung verzögert. Im Wasser ist sie kaum löslich, in Äther löst sie sich zwar leicht auf, setzt aber bald Krystalle von Schwefel ab. — Mit den Alkalien und Wasser bildet die hydrothionige Säure, die *hydrothionigsauren Salze, Sales hydrothionosi*, welche einen Hauptbestandtheil der wässrigen Schwefelleberlösungen ausmachen. Sie haben nach dem Concentrationsgrade und dem Mengenverhältnisse des Schwefels in der Säure eine dunkel-orange oder hellgelbe Farbe und den Geruch und Geschmack der Säure. An der Luft verwandeln sie sich allmälig in unterschwefligs. Salze und setzen dabei beständig Schwefel ab. Durch fast alle übrige Säuren werden sie zerlegt; hierbei fällt entweder die hydrothionige Säure nieder, oder sie wird sogleich in Hydrothions. und Schwefel zerlegt, welcher als Schwefelmilch gefällt wird. Mehre Metalle, wie Quecksilber, Kupfer u. dgl. verwandeln sie in hydrothions. Salze, indem sie mit dem übrigen Schwefel Metallsulfuride bilden, andere Metalle und Schwefelmetalle lösen sich in derselben auf (Schwefelantimon). Einige schwere Metalloxyde zerlegen eine wahrscheinlich aus 2 M. Gew. Schwefel und 1 M. Gew. Hydrogen, zusammengesetzte, hydrothionige Säure und scheiden unauflösliche, meistens gelbgefärbte Doppelt-

Digitized by Google

schwefelmetalle aus, während das O. derselben mit dem Hydrogen der Säure zu Wasser sich vereiniget. *(Sulfur auratum Antimonii.)*

Hydrothionigs. Ammoniak *(Ammonium, hydrothionosum)*, das wasserfreie wahrscheinlich $S^5H\ NH^3 = 123{,}2778$. *(Sulfuretum hydrogenatum Ammoniae Ph. austr.)*

Beguin's flüchtiger Schwefelgeist, Boyle's rauchende Flüssigkeit, flüchtige Schwefelleber, Hepar Sulfuris volatile, Oleums. Spiritus sulfuris volatilis Beguini, Liquor fumans Boylei, Liquor Ammonii sulfurati, nach Berzelius Schwefelammonium im Maximum. Beguin und Boyle haben dieses Salz zuerst dargestellt.

186. Nach der Vorschrift der österr. Ph. erhält man ziemlich gesättigtes hydrothionigs. Ammoniak. Es soll, derselben zufolge, ein sorgfältig bereitetes Gemenge von 3 Th. gepulvertem, lebendigen Kalk, 1 Th. gereinigtem, gepulverten Salmiak und $\frac{1}{2}$ Th. reiner Schwefelblumen, aus einer, im Sandbade befindlichen Glasretorte in eine weite, gut gekühlte Vorlage, welche mit einer Woulfe'schen Flasche in Verbindung steht, bei allmälig, bis zum Rothglühen der Sandcapelle, verstärktem Feuer destillirt werden. Sobald beim Glühen der Capelle nichts mehr übergeht, wird die in der Vorlage befindliche, braunrothe, dampfende Flüssigkeit in ein gut zu verschliessendes Gefäss gebracht und aufbewahrt.

Nach Friedrich Hoffmann wird das Gemenge aus 3 Th. gebranntem Kalk, 2 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefel bereitet. Geiger, welcher dieser Vorschrift den Vorzug gibt, verwendet Kalkhydrat (gelöschten Kalk) und lässt in die Vorlage (nach der preuss. Ph.) 3 Th. Wasser bringen. — Bei obiger Destillation entwickelt sich anfangs reines Ammoniak, dann hydrothions. Ammoniak in Krystallen, welche in der später übergehenden, an Schwefel reicheren Flüssigkeit sich auflösen. Ohne Zweifel wird also hiebei zuerst der Salmiak durch den Kalk zersetzt und Ammoniak entbunden, der auf diese Weise entstehende salzs. Kalk wird hierauf durch den Schwefel in Chlorcalcium verwandelt, indem dieser mit dem H. der Salzs., Hydrothions. und mit dem O. des Kalkes Schwefels. bildet, wovon jene sich mit dem Ammoniak zu hydrothions. Ammoniak, welches übergeht und krystallisirt, diese mit einem Theile

Digitized by Google

des überschüssigen Kalkes zu Gips, der zurückbleibt, verbindet; das zuletzt entwickelte hydrothions. Ammoniak nimmt bei dem vorhandenen Hitzgrade den noch übrigen Schwefel auf, verflüchtiget sich mit diesem und stellt mit dem in der Vorlage bereits befindlichen, freien und hydrothions. Ammoniak, Beguin's rauchenden Geist dar. — Völlig gesättigtes hydrothionigs. Ammoniak erhält man nur, wenn man hydrothions. Ammoniak (durch Sättigung des Ätzammoniaks mit Schwefelwasserstoffgas bereitet) oder Boyle's rauchenden Geist mit Schwefelblumen so lange schüttelt, als von diesen noch etwas aufgelöst wird, und die geklärte, nun nicht mehr rauchende Flüssigkeit von dem zu Boden gefallenen, überschüssigen Schwefel abgiesst.

187. Das hydrothionigs. Ammoniak ist eine sehr dunkelorangegelbe, ölartige, übelriechende Flüssigkeit, welche einen unangenehmen, scharfen Geschmack, und wenn sie nicht völlig gesättiget ist, eine lichtere Farbe hat und durch den überschüssigen Ammoniak an der Luft raucht. Es verflüchtiget sich beim Erhitzen vollständig und lässt beim Zusatze von Säuren unter Entwicklung von Hydrothiongas eine grosse Menge Schwefel fallen. Es wird auch durch die meisten Metallsalze zersetzt. Die Säuren solcher Salze verbinden sich mit dem Ammoniak und die ausgeschiedenen Metalloxyde und die entbundene, hydrothionige Säure zerlegen sich sodann, unter Wasserbildung und Abscheidung des Schwefels mit den Schwefelmetallen, wechselseitig. Man wendet es daher manchesmal als Reagens an. Als Arzneimittel wird es selten verwendet. Seiner leichten Zersetzbarkeit wegen kann es nur mit dest. Wasser verdünnt angewendet werden.

188. Die Hydrothionsäure *(A. hydrothionicum)* $\ddot{H}S = 21{,}3644$
$- 94{,}158\ S + 5{,}842\ H$

auch *Schwefelwasserstoff*, *Wasserstoffsulfid*, *Schwefelwasserstoffgas*, *Schwefelleberluft*, *hepatische Luft*, *Schwefelwasserstoffs.*, *Hydrogenium sulfuratum*, *Sulfidum Hydrogenii*, *Aër hepaticus* genannt, wurde im Jahre 1772 von Scheele als eine eigene Luftart erkannt und zuerst aus dem Schwefelkalk, dem Schwefelkali und Schwefeleisen bereitet. Kirwan fand im Jahre 1785, dass diese Luft

Digitized by Google

saurer Natur ist; Hahnemann lehrte die Bereitung der *Aqua hydrothionica extemporanea;* Berthollet zeigte 1796 ihre wahre Zusammensetzung, von Trommsdorff erhielt sie den Namen Hydrothions. und Proust, Gay-Lussac, Thenard, Davy und Berzelius haben sich in der neuesten Zeit mit ihrer genauen Analyse beschäftiget.

Die Hydrothions. kommt in der Natur in den Schwefelwässern mit Wasser, und zum Theil auch mit Natron verbunden vor, und wird wahrscheinlich durch in der Tiefe der Erde Statt findende, chemische Processe, oder durch die Fäulniss organischer Überreste in der Nähe der Quellen erzeugt. Übrigens entwickelt sie sich überhaupt bei der faulen Gährung der schwefelhaltigen organischen Materien z. B. der Eier, der Excremente (in Kloaken), entweder im freien Zustande oder in Verbindung mit Ammoniak; in dieser Verbindung wird sie auch bei der Zerlegung solcher Substanzen durch Feuer in verschlossenen Gefässen gebildet. Beim Auflösen einfacher Schwefelmetalle in Wasser, bei der Zerlegung einiger Schwefelmetalle mit wässrigen Säuren und bei Einwirkung mehrerer organischer Stoffe auf wässrige schwefels. Salze erzeugt sich ebenfalls Hydrothions.

189. Man bereitet diese Säure gewöhnlich aus einfachem Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure. Dieses Schwefeleisen erhält man durch Zusammenschmelzen von 2 Gthlen. Schwefel und 3 Gthlen. Eisen in einem irdenen Tiegel bei gelinder Hitze, oder durch mässiges Erwärmen eines mit Wasser befeuchteten Gemenges von 1 Gthl. Schwefelblumen mit 2 Gthlen. Eisenfeile in einem Glaskolben, oder am besten durch Eintauchen einer bis zur Schweisshitze erhitzten Eisenstange in einem mit Schwefel gefüllten Tiegel. Beabsichtiget man rasche Gasentwicklung, so wird das Schwefeleisen sehr fein gepulvert und die Schwefels. etwas concentrirter angewendet, sonst nimmt man grobes Pulver von Schwefeleisen und eine sehr verdünnte Säure. Das Schwefelmetall wird in einer Entbindungsflasche mit der Säure übergossen und das ent-

Digitized by Google

wickelte Gas über warmem Wasser oder besser über einer gesättigten Kochsalzlösung aufgefangen.

Man erhält auch Hydrothions., wenn man Schwefelcalcium, Schwefelmangan oder Schwefelantimon mit verdünnter Schwefels. oder Salzs. bei gewöhnlicher oder erhöhter T. auf dieselbe Art behandelt. — Hiebei veranlasst die Verwandtschaft der Schwefels. zu den Metalloxyden die Zersetzung des Wassers und die Oxydation der Metalle; die Bildung der Hydrothions. geschieht aber in *statu nascenti* aus dem Schwefel der Schwefelmetalle und dem Hydrogen des Wassers. Die Salzs. zerlegt die Schwefelmetalle durch doppelte Wahlverwandtschaft, sie bildet mit denselben Chlormetalle und entbindet Schwefelwasserstoffsäure.

190. Die Hydrothions. ist ein coercibles, farbloses, nach faulen Eiern riechendes, sauer zusammenziehend bitter schmeckendes Gas; sein spec. Gew. ist 1,1805 (nach Berzelius Berechnung aber 1,17782), es ist mithin 709mal leichter als Wasser, durch starken Druck und Erkältung wird es tropfbarflüssig und stellt sodann die farblose, sehr flüchtige und dünnflüssige, *tropfbare Hydrothions.* dar, welche nach Faraday ein spec. Gew. von 0,9, nach Niemann von 0,6 hat. Es röthet Lackmusaufguss, entfärbt den in der Schwefels. aufgelösten Indigo, den Sauerampfer und mehrere Decocte, bei Verflüchtigung der Säure wird aber die vorige Farbe wieder hergestellt. Zur Unterhaltung des Verbrennens und zum Athmen ist es untauglich und ist selbst mit atm. Luft eingeathmet ein tödtliches, Fäulniss erregendes Gift. Seiner deleteren Wirksamkeit muss man grösstentheils jene Art der Asphyxie zuschreiben, welche die Reiniger der Schwindgruben befällt. Angezündet brennt es in Berührung mit der Luft mit bläulicher Flamme; wobei Wasser schweflichte Säure und selbst etwas Schwefels. erzeugt, häufig aber auch Schwefel, wegen nicht hinlänglichem Lichtzutritt, abgesetzt wird. Mit Oxygengas gemengt und entzündet, verpufft es heftig; nach dem verschiedenen Mengungsverhältnisse beider Gasarten sind die Verbrennungsproducte verschieden. In glühenden Porzellanröhren zerfällt das Hydrothiongas in Schwefel und Hydrogengas; die El. zersetzt es in Schwefel und in ein

Digitized by Google

gleiches Volum Hydrogengas. Das Chlor scheidet unter Licht- und Wärmeentwicklung den Schwefel aus und verbindet sich mit dem H. zu Salzs., beim Überschusse desselben auch mit dem Schwefel zu Chlorschwefel. Ebenso das Jod. Mit wässrigem oder alkoholischem Cyan bildet es sogleich orangerothe Krystalle und beim Abdampfen der Flüssigkeit noch eine andere gelbe, krystallinische Materie (Schwefelcyanwasserstoff). Durch starke Oxygens. wird unter Wasserbildung der Schwefel ausgeschieden. Die wässrige schweflichte Säure zersetzt es durch einfache Wahlverwandtschaft, es wird Wasser gebildet und der Schwefel beider Säuren abgeschieden. Nach Thomson soll bei wenig Wasser eine Doppels., schwefligs. Hydrothions. entstehen. Viele Metalloxyde können sich mit der Hydrothions. nicht verbinden, sondern zerfallen mit ihr in Schwefelmetalle und Wasser. Die Salze solcher Metalloxyde werden durch Hydrothions. oder gelöste hydrothions. Salze ebenfalls zersetzt und die Metalle in Verbindung mit Schwefel unter Wassererzeugung gefällt. Selbst einige Metalle verbinden sich mit dem Schwefel und scheiden aus der Hydrothions. das Hydrogengas aus.

191. Die Hydrothions. hat eine ziemlich starke V. zum Wasser, so dass ein Vol. Wasser 2—3 Vol. Gas absorbiren kann. Die *wässrige Hydrothions.* wird erhalten, wenn das auf obige Weise entbundene Gas in ein hohes, enghalsiges Cylinderglas oder in den Liebig'schen Apparat oder in Woulfe'sche Flaschen, welche sämmtlich mit kaltem Wasser vorher gefüllt worden sind, geleitet wird. Sie muss in gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Die wässrige Hydrothions. hat den Geruch und Geschmack des Gases, entbindet in Berührung mit der atm. Luft etwas Schwefelwasserstoffgas und wird zum Theil durch Oxydation in Wasser und präcipitirten Schwefel zersetzt. Beim Erhitzen verflüchtiget sich das Hydrothiongas gänzlich. Rauchende Salpeters. scheidet den Schwefel ab, die reine, concentrirte Salpeters. wirkt aber nur wenig auf wässrige Hydrothions. Sie wird durch Metalloxyde und deren Salze auf dieselbe Weise wie das

Digitized by Google

Gas zersetzt und daher häufig als Reagens auf die Metalle derselben benützt. Sie darf, wenn sie hiezu gebraucht werden soll, das Kalkwasser nicht trüben (sonst enthält sie Kohlens.). Das Gas muss von Ätzkali ohne Rückstand absorbirt werden. Sie wird als innerliches und äusserliches Arzneimittel und besonders als letzteres (zu Bädern) häufig angewendet.

192. Die natürlichen Schwefelwässer sind durchsichtig, schwach bläulich, ins Meergrüne spielend, seifenartig von ausgezeichnetem hepatischen Geruch und Geschmack. Sie sind entweder kalte Schwefelquellen oder Thermen. Letztere haben gewöhnlich nebst dem charakteristischen, einen eigenen, laugenhaften, thierischen Geschmack und Geruch und sind fast immer stickgashaltig. Die kalten sind zuweilen reich an Kohlens. und erregen dadurch ein eigenes Prickeln in der Nase. Sie reizen die Haut und die Schleimhäute. An der atm. Luft entweicht zum Theil das Hydrothiongas, zum Theil wird es im Wasser selbst durch Oxydation zersetzt, es bildet sich auf ihrer Oberfläche ein feines Häutchen und Schwefel wird gefällt. Sie wirken auf die Reagentien wie das Hydrothiongas und die wässrige Säure. Der Schwefel ist darin mit H. verbunden, als freie Hydrothions. und in Verbindung mit Basen, insbesondere mit Natron, als hydrothions. Natron aufgelöst. Nebst der Kohlens. und dem Stickgas enthalten diese Wässer manchesmal Kohlenwasserstoffgas. Die vorwaltenden festen Bestandtheile sind gewöhnlich schwefels., salzs. und kohlens. Alkalien und Erden, Eisen, Mangan; phosphors. und salpeters. Salze finden sich nur in geringer Menge in denselben; Extractivstoff kommt aber häufig darin vor.

Die Bereitung der Schwefelwasser geschieht mit destill. Wasser. Die Hydrothions. wird zu diesem Zwecke entweder auf obige Weise bereitet und das Wasser damit geschwängert, oder man wendet, wenn die nachzuahmenden Wasser hydrothions. Natron enthalten, Schwefelnatrium an und bedient sich der Salzs. zur theilweisen Zerlegung desselben, wodurch freie Hydrothions. und salzs. Natron entstehen, welche wesentliche Bestandtheile dieses Wassers sind. Zur Bereitung kohlensäurehaltigen Schwefelwassers zum Trinken kann man nach Dobereiner in einem Kruge, welcher 3 Pf.

Digitized by Google

natürliches oder künstliches kohlens. Wasser (Selterwasser) enthält, 10 bis 15 Gran Schwefelcalcium eintragen, denselben gut verstopfen, einigemale schütteln und an einem kühlen Orte aufbewahren. — Zum Baden bringt man in eine Wanne, worin 200—250 Maass Wasser sind, 4—8 Loth Schwefelcalcium und eben so viel gepulverte Kreide; unter beständigem Rühren werden sodann 6—12 Loth englische Schwefels., die man vorher mit Wasser verdünnen kann, zugesetzt.

193. Die Hydrothions. verbindet sich mit salzfähigen Grundlagen zu *hydrothions. Salzen, Hydrosulfates,* und zwar entweder durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit der in Wasser aufgelösten Base oder im Momente der Bildung der Säure und der Base durch Wasserzerlegung einiger einfacher Schwefelmetalle oder durch doppelte Wahlverwandtschaft. Die Lösungen der hydrothions. Alkalien und Erden in Wasser sind farblos, zum Theil krystallisirbar, alkalisch ätzend, schmecken scharf und bitter, riechen, vermöge ihrer Zerlegung durch die Kohlens. der atm. Luft, nach faulen Eiern. Durch Erhitzen werden einige in Schwefelmetalle verwandelt und entwickeln Wasserdämpfe. Durch Kochen mit Schwefel werden sie in hydrothionigs. Salze verwandelt. Die doppelt hydrothions. Alkalien entbinden hiebei 1 Mischungsgew. der Säure. Auch beim Aussetzen an die Luft wird durch theilweise Zerlegung der Hydrothions. eine derlei Auflösung in ein basisches, hydrothionigs. Salz umgewandelt und gelb gefärbt; bei dauernder, gegenseitiger Einwirkung wird alles H. durch das O. der Luft in Wasser und der Schwefel zum Theil anfangs in unterschweflige Säure und endlich in Schwefelsäure umgestaltet, welche mit dem Alkali sich verbinden. Überhaupt erleiden diese Salze ähnliche Zersetzungen, wie die hydrothionigs. Salze, nur entwickeln sie beim Zusatze einer stärkeren Säure bloss Schwefelwasserstoffgas und lassen sehr wenig oder gar keinen Schwefel fallen. Mit schweren Metalloxyden kann sich die Hydrothionsäure nicht vereinigen, daher zerfallen auch die hydrothions. Salze beim Zusammentreffen mit schweren Metallsalzen in Wasser, in ein auflösliches alkalisches Salz

Digitized by Google

und in ein unlösliches Schwefelmetall, welches sich meistens durch eine besondere Farbe auszeichnet.

So wird eine Lösung des weissen Arseniks *(arsenichte Säure)* durch reine, wässrige Hydrothions. *gelb* gefärbt und lässt sodann beim Zusatz einer freien Säure *ein gelbes Pulver* (Schwefelarsen) fallen, welches in wässrigem Ammoniak leicht löslich ist. — Aus *selensauren Salzen* wird durch Hydrothions. bei Gegenwart einer stärkeren Säure ebenfalls ein *gelbes*, in Ammoniak lösliches Pulver gefällt (Schwefelselen), welches aber vor dem Löthrohr *nach Rettig riechende Dämpfe* entbindet. — *Kadmiumsalze* werden aus ihren wässrigen Lösungen ebenfalls *gelb* gefällt; der Niederschlag ist aber *in Ammoniak unlöslich*. — *Antimonsalze* werden *orangefarbig* gefällt; ist die Hydrothions. aber sehr verdünnt, so entsteht nur eine Färbung der Flüssigkeit und erst durch zugesetzte Säure ein Präcipitat. — *Wismuth* wird aus seinen Salzlösungen *dunkelbraun* gefällt. — *Zinkoxyd* wird aus seiner neutralen Auflösung *weiss* niedergeschlagen, bei Säureüberschuss bleibt es aber aufgelöst. — *Zinnoxydul* gibt bei Zusatz von Hydrothions. einen *dunkel braunrothen*; *Zinnoxyd* einen *schmutzig-gelben* Niederschlag. — *Blei- und Kupferoxyd* werden aus ihren Lösungen *braun-schwarz* gefällt. — *Quecksilberoxydul* wird *schwarz*, *Quecksilberoxyd* aus seinen Verbindungen mehr oder weniger *hell-* oder *dunkelbraun*, auch *schwarz* niedergeschlagen; bei Gegenwart von nur wenig Hydrothions. wird aus der Sublimatlösung ein *weisser* Niederschlag gebildet, Kalomel, das erst beim Zusatz von mehr Schwefelwasserstoff schwarz wird. — *Eisenoxydul* wird aus seinen Auflösungen *durch freie* Hydrothions. meistens *nicht* praecipitirt, *hydrothions. Alkalien* fällen es aber *schwarz*. *Aehnlich* verhalten sich die *Eisenoxydsalze*, welche vorher unter Abscheidung von Schwefel zu Oxydulsalzen desoxydirt werden. Die schwarzen Niederschläge sind in freien Säuren leicht löslich, wodurch sie sich von den schwarzen Niederschlägen mit Blei, Kupfer u. s. w. unterscheiden. Man setzt daher der Hydrothions. freie Säure zu, bereitet sich den *Liquor hydrosulfureticus acidulus (Aqua hydrosulfurata acidula)*, oder wendet die Hahnemann'sche *Weinprobe (Liquor probatorius* Hahnemanni) an. Letzterer wird bereitet, indem gleiche Theile (zwei Drachmen) gepulverte Weinsäure und Schwefelcalcium (durch Glühen des Gipses mit Kohle bereitet) mit 128 Theilen (16 Unzen) in einer starken, verstopften Glasflasche durch $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde anhaltend geschüttelt werden. Man lässt sodann durch Ruhe den weinsteinsauren Kalk absetzen, und giesst die klare Flüssigkeit in eine gläserne Flasche, in welcher ein der angewendeten gleicher Theil (zwei Drachmen) Weinsäure sich befindet und verwahrt sie, nach-

Digitized by Google

dem das Gefäss gut verstopft ist, an einem kühlen Orte. Diese Flüssigkeit schlägt ausser dem Eisen alle oben angegebenen Metalle mit der ihnen eigenthümlichen Farbe nieder, doch ist sie nicht so empfindlich, wie die reine Hydrothionsäure, daher ist es besser, diese mit ein wenig Salzsäure oder Weinsäure u. s. w., versetzt anzuwenden, um ein sehr empfindliches Reagens zu haben.

194. Die Hydrothionsäure wirkt auch auf einige organische Substanzen chemisch ein; so schlägt sie extractivstoffartige Materien unter gewissen Bedingungen nieder und macht sie in Wasser unlöslich, so entfärbt sie mehrere organische Farbestoffe. Sie kann daher nicht immer bei organischen Analysen zur Zersetzung des mit essigs. Blei erhaltenen Niederschlages angewendet werden, weil mit dem Schwefelblei auch die organische Substanz niedergeschlagen wird. — Thenard empfiehlt die gasförmige Hydrothions. zum Tödten der Ratten und anderer Thiere in ihren Löchern. Als Wiederbelebungsmittel bei der Asphyxie durch Schwefelwasserstoffgas und zum Unschädlichmachen dieses Gases überhaupt, wird schwefelichtsaures Gas und Chlorgas mit atm. Luft gemengt, empfohlen; letzteres kann aus dem Chlorkalke oder der Labarraque'schen Flüssigkeit zu diesem Zwecke schnell entwickelt werden.

Hydrothions. Ammoniak *(Ammonium hydrothionicum)* $\ddot{N}H^3\ddot{H}S = 42{,}8118$,

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, einfach Schwefelammonium nach Berzelius, wurde im flüssigen Zustande als *Hydrosulfuretum Ammoniae liquidum*, von Rollo zu Ende des vorigen Jahrhunderts als Arzneimittel eingeführt. Dieses Arzneimittel wird erhalten, wenn man durch in einer zweckmässigen Vorrichtung (sieh wässrige Hydrothions.) befindliches flüssiges Aetz-Ammoniak, auf die bekannte Weise entwickeltes, Schwefelwasserstoffgas so lange durchleitet, bis das Ammoniak nicht mehr merklich vorsticht, wobei aber wahrscheinlich *doppelt hydrothions. Ammoniak* $\ddot{N}H^3{}_2(\ddot{H}S) = 64{,}1762$ entsteht. *Wasserfreies einfach hydrothions. Ammoniak* erhält man, wenn man in einem trocknen, kühl gehaltenen Gefäss 1 Maass Ammoniakgas und 2 Maass hydrothions. Gas zusammentreffen lässt, oder wenn man gleiche M. G. einfach Schwefelkalium oder Schwefelcalcium und Salmiak in einem Destillirapparate

Digitized by Google

erhitzt und das Destillat in einer trocknen, stark abgekühlten Vorlage auffängt. — Das Arzneimittel ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmen Geruch nach Hydrothions. und Ammoniak, raucht an der Luft, wird, der Luft ausgesetzt, schnell in gelbes, basisches hydrothionigs. Ammoniak verwandelt, welches nach und nach Schwefel absetzt und muss daher in sorgfältig verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden (es verflüchtiget sich in gelinder Wärme leicht). Säuren, Basen und Salze zerlegen diese Flüssigkeit, daher sie nur mit reinem Wasser verdünnt gegeben werden kann. Alle schweren Metalloxyde werden aus ihren Auflösungen durch diese Flüssigkeit, wie durch Hydrothions. gefällt, sie schlägt sogar (durch doppelte Wahlverwandtschaft) viele jener Metalloxyde nieder, die durch freie Hydrothions. nicht gefällt werden, sie fällt die Erden und ist daher ein sehr empfindliches und wichtiges Reagens, doch fällt sie den Arsenik nicht. — Das trockene hydrothions. Ammoniak krystallisirt in Nadeln und Blättchen, ist sehr flüchtig, zerfliesst an der Luft und wird zersetzt, mit Wasser bildet es das flüssige einfach hydrothions. Ammoniak, welches mit obiger Flüssigkeit in allen Eigenschaften übereinkommt, nur entwickelt obige Flüssigkeit beim Auflösen von Schwefel meistens 1 M. G. hydrothions. Ammoniak, was bei dem einfach hydrothions. Ammoniak nicht der Fall ist.

195. Man kennt keine Verbindung des Schwefels mit Stickstoff. — Bei höherer T. können sich Schwefel und Kohlenstoff in zwei Verhältnissen mit einander verbinden, zu einem *tropfbarflüssigen* und einem *festen Schwefelkohlenstoff.* — Der Schwefel verbindet sich ferner mit dem Cyan, *Schwefelcyan* mit Wasserstoff, der *Schwefelcyanwasserstoff* mit dem Schwefelwasserstoff; der *Schwefelwasserstoff* verbindet sich in Gegenwart von Wasser auch unmittelbar mit dem Cyan.

Liquider Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid, Schwefelalkohol *(Sulfuretum Carbonii, Alcohol Sulfuris, Sulfidum Carbonii)* CS^2 oder $\overset{''}{C} = 47{,}8767 - 84{,}035S^2 + 15{,}965C$

wurde im J. 1796 zufällig von Lampadius entdeckt, musste aber nachher von Clement und Desormes abermals entdeckt werden, da Lampadius ihn nicht wieder von Neuem hervorbringen konnte. Ausser diesen beiden Chemikern, welche zugleich fanden, dass er aus Schwefel und Kohle zusammengesetzt sei, haben sich die beiden Berthollet der J. und Aelt., Vauque-

Digitized by Google

lin, Thenard, Berzelius und Marcet mit der genauen Untersuchung dieser Verbindung beschäftiget. Er kommt in der Natur nicht vor, bildet sich aber beim Glühen des Schwefelkieses, des rohen Spiessglanzes, der gepulverten mit Schwefel gemengten Eisenfeile mit Kohle, Harz, Zucker, Wachs u. s. w. in verschlossenen Gefässen; beim Zusammentreffen von Schwefeldampf mit glühenden Kohlen; bei der Destillation der Schwefelleber mit Kohle und des Cyankaliumsulfurides mit conc. tropfbarer Phosphors. — Man erhält den flüssigen Schwefelkohlenstoff am vortheilhaftesten, wenn Schwefeldämpfe durch, in einer beschlagenen Glas-, Porzellan-, am besten aber in einer gusseisernen Röhre befindliche, glühende Kohlen geleitet werden. In dieser Absicht füllt man die Röhre mit kleinen Stückchen frisch und gut ausgeglühter Holzkohle, welche man ungefähr in der Mitte derselben etwas feststampft, dann legt man sie etwas geneigt in einen Windofen, verbindet das untere Ende mit einer langen gläsernen Röhre, die beständig mit kaltem Wasser oder Eis abgekühlt und mit einer stark eingekühlten tubulirten Vorlage oder zweihalsigen Flasche, die zum Theil mit Wasser gefüllt ist, ohne dass aber die Röhre in dasselbe eintaucht (um starken Druck, Verzögerung oder Hemmung der Destillation, das Aufgehen des Lutums zu vermeiden) in Verbindung gesetzt werden muss. In den Tubulus der Vorlage, oder in die zweite Öffnung der Flasche wird eine gekrümmte Röhre eingepasst, damit die sich entwickelnden Gasarten entweichen können. Nun wird der mit Kohlen gefüllte Theil der Röhre bis zur Rothglühhitze erhitzt; sobald diese vollkommen eingetreten ist, wirft man durch das obere mit einem Korkstöpsel während dem Glühen verschlossene Ende der Röhre ein Stückchen Schwefel hinein und verschliesst sie darauf sogleich mit dem Kork wieder; nach einigen Secunden wird ein zweites Schwefelstückchen in die Röhre eingebracht u. s. f. Nur muss man das Eintragen derselben nicht zu schnell auf einander folgen lassen, sonst könnte der Schwefel unverbunden durchgehen, sich in der Leitungsröhre verdichten und dieselbe verstopfen, worauf die Dämpfe den Apparat zerreissen würden. Man kann daher auch den Schwefel in einer an das obere Ende der Röhre angefügten Retorte zum Kochen bringen, wodurch eine gleichförmigere Strömung der Schwefeldämpfe erzielt wird. — Brunner passt zwei Graphit-Tiegel durch Abschleifen der Ränder ihrer Mündungen genau auf einander. Durch ein Loch im Boden des oberen geht ein Porzellanrohr bis fast auf den Boden des unteren; ersterer hat ausserdem noch oben in der Seite eine Öffnung, in welcher eine zweite gekrümmte thönerne Röhre befestiget ist, die man durch einen gläsernen Vorstoss verlängert und auf gewöhnliche Art mit einer zweihälsigen,

Digitized by Google

mit einem Sicherheitsrohre versehenen, gut eingekühlten Flasche in Verbindung setzt. Man füllt die Tiegel bis gegen die thönerne Röhre mit ½ KZ. grossen Holzkohlen und erhitzt, nachdem der Apparat lutirt ist, bis zum Rothglühen. Sobald diess geschehen ist, trägt man durch die Porzellanröhre beiläufig 1″ lange und ½″ dicke Schwefelstängelchen ein, und verschliesst die Röhre mit dem Kork sogleich wieder; nach einer Minute wird ein zweites eingeschoben u. s. f. Der Schwefelkohlenstoff verflüchtiget sich durch die gekrümmte Röhre und wird in der kalt gehaltenen Flasche condensirt. — Der erhaltene Schwefelkohlenstoff ist gewöhnlich trübe und gelblich, er wird von dem Schwefel, den er aufgelöst enthält, durch Destillation bei ganz gelinder Wärme befreit, indem er sich in einer kühlgehaltenen Vorlage, oder im Liebig'schen Apparate wasserklar condensirt. Ist er nach dem Destilliren noch trübe, so rührt diess von einer geringen Menge Wasser her, welches sich bald durch Ruhe abscheidet. In gut verschlossenen Gefässen, mit etwas Wasser bedeckt, lässt er sich an einem kühlen Orte aufbewahren; doch wird er, wenn das Gefäss nicht ganz voll ist, nach einiger Zeit gelb, das Wasser Schwefelsäure und die Luft Kohlens. haltig. — Wenn Schwefeleisen, Schwefelantimon oder Schwefelkupfer mit Kohle oder einem kohlenhältigen Körper bis zum Weissglühen erhitzt werden, so werden die Schwefelmetalle theilweise zersetzt, der Schwefel verbindet sich in *statu nascenti* mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff. Treffen Schwefeldämpfe mit rothglühender Kohle zusammen, so vereinigen sie sich unmittelbar mit einander, nur wird, da die Holzkohle hydrogenhaltig ist, auch Schwefelwasserstoffgas gebildet, welches entweicht. Wird Kalischwefelleber mit Kohle destillirt, so soll sich nebst dem flüssigen Schwefelkohlenstoff auch eine gasförmige Verbindung des Schwefels mit Kohle bilden.

Das Kohlensulfid ist eine farblose, wasserhelle, ölähnliche, sehr dünnflüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem Schwefelwasserstoff etwas ähnlichem, widrigem Schwefelgeruch, und einem scharfen, etwas aromatisch stechendem Geschmack, von 1,272 spec. Gew. Es ist höchst flüchtig, siedet schon bei 46,6°C, bringt bei seiner Verflüchtigung grosse Kälte hervor. Bei — 60°, eine T., die es durch sein Verdünsten im luftleeren Raum bewirkt, gefriert es noch nicht. Das spec. Gew. seines Gases (welches, mit O. oder atm. Luft in einem gewissen Verhältnisse gemengt, eine durch den el. Funken sehr heftig explodirende Knallluft bildet) ist 2,645. Es entzündet sich sehr leicht, ist sehr brennbar, brennt mit blauer, sehr heisser Flamme unter Bildung von kohlens. und schwefligs. Gas. Seine lichtbrechende Kraft ist ebenfalls ausgezeichnet gross, sie ist im flüssigen Zustande desselben = 1,645

Digitized by Google

und in seiner Gasform sogar = 5,179. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Äther und Ölen. Es löst vom Schwefel das Doppelte, vom Phosphor das 20fache seines Gewichts, den Campher, viele Harze u. dgl. m. auf.

Der Schwefelkohlenstoff liefert mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit ein *gelbes krystallinisches Salz*, das an der Luft *roth* wird, daher *rothwerdendes Salz* heisst, und durch Schwefels. und Salzs. eine *rothbraune*, ölartige, *saure Flüssigkeit* liefert. Mit dieser Säure bildet sich zugleich eine andere, welche Zeise, der Entdecker beider, *Hydrothio-Schwefelblausäure* nennt, während die rothe *Carbohydrothionsäure* genannt wird. Der Schwefelkohlenstoff verbindet sich mit Schwefelmetallen und bildet damit Salze, welche Schwefelkohlensalze, *Sulfo-Carbonates* heissen. Jene Salzgrundlagen, welche Metalloxyde sind, werden durch theilweise Oxydation des Schwefelkohlenstoffs zum Theil reducirt und in Schwefelbasen verwandelt, welche sich mit dem übrigen Kohlensulfide verbinden, während die gebildete Kohlensäure mit dem unzersetzten Metalloxyde ein kohlens. Salz liefert. Es entsteht also durch die Wechselwirkung zwischen Kohlensulfid und Oxygenbase *ein Gemenge* von kohlens. Salz und Schwefelkohlensalz (von *Oxycarbonat* und *Sulfocarbonat*). — Der Schwefelalcohol wird bereits als Arzneimittel und zwar als erregendes Riechmittel und als innerliches und äusserliches Reizmittel benützt. Er wurde zur Verfertigung optischer Instrumente empfohlen; dient als empfindliches Reagens auf Jod, als Lösungsmittel des Phosphor's und kann zur Bereitung schnell trocknender Firnisse gebraucht werden.

Die bei der Bereitung des flüssigen Schwefelkohlenstoffes übrigbleibende Kohle ist sehr zerfressen, ist schwefelhaltig und stellt den *starren Schwefelkohlenstoff* dar. Der Schwefel ist nemlich an die Stelle des als Schwefelwasserstoffgas entbundenen H. getreten, wodurch dieses *Supercarburetum Sulfuris* gebildet wurde, aus welchem der Schwefel durch die Hitze nicht ausgetrieben werden kann. Wird aber dieser Körper mit Salpeter in einem Tiegel verpufft, so erhält man unter den Producten auch schwefelsaures Kali.

Schwefelcyan, Doppeltschwefelcyan CyS = 73,2241.

Der Schwefel verbindet sich in mehreren Verhältnissen, mit Cyan aber nicht unmittelbar, sondern unter Mitwirkung eines Metalles, mit welchem entweder der Schwefel oder das Cyan vorher vereiniget gewesen seyn muss. Man bekommt daher diese Verbindung mit Kalium, wenn Schwefelkalium auf Cyangas einwirkt, oder Cyankalium mit Schwefel geschmolzen wird. Aus dieser Verbindung, dem Schwefelcyankalium, scheidet sodann das Chlorgas

Digitized by Google

das Schwefelcyan aus. Es ist in reinem Zustande eine feste, weiche, zusammenbackende, abfärbende, geruchlose, in Wasser unlösliche Masse von hochgelber Farbe, welche sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen unter theilweiser Zersetzung verflüchtiget, und, wenn sie feucht war, eine schwarze, an der Luft verglimmende Substanz zurücklässt. Mit Kalium verbindet es sich bei höherer T. unter Feuererscheinung und theilweiser Zersetzung. Mit Ätzkalilösung gibt es eine dunkelgelbe oder rothe Flüssigkeit, woraus Säuren das Schwefelcyan fällen. Die Schwefelcyanmetalle überhaupt zersetzen sich grösstentheils oder sämmtlich in der Glühhitze, entwickeln dabei Stickgas, Cyan und Kohlensulfid, während oft noch ein, mit Kohle gemengtes, Schwefelmetall zurückbleibt; die meisten lösen sich in Wasser unter Zersetzung auf, indem das Schwefelcyan, durch Aufnahme von H. in Schwefelblaus. und das Metall durch Oxydation in eine Salzbase verwandelt wird. Ein anderes (einfach) Schwefelcyan, welches nach Lassaigne, seinem Entdecker GyS = 53.1077 ist, soll sich erzeugen, wenn ein Gemenge von 1 Th. Cyanquecksilber mit ½ Th. Doppeltchlorschwefel in verschlossenen Gefässen eine Zeit lang dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Es soll eine ungefärbte krystallinische, sehr flüchtige, in Wasser und Weingeist lösliche, sehr giftige Säure seyn, welche im Sonnenlichte gelb oder gelbroth und zugleich zersetzt wird.

Die Schwefelblausäure *(A. sulfocyanicum)*, Schwefelcyanwasserstoffs., Anthrazoothions. GyS**H** = 74,4721.

wurde zuerst von Winterl in Pesth, im J. 1790 von der gewöhnlichen Blaus. unterschieden und *Blutsäure* genannt; Rink entdeckte sie, Porret mittelte ihre Zusammensetzung aus und nannte sie *Schwefelchyaziksäure*, Liebig erkannte zuerst ihr Radical, das Schwefelcyan. — Sie findet sich im Senf, nach Schuster auch in der *Spiraea ulmaria*. L. Gmelin fand sie im Speichel des Menschen und des Schafs. — Sie bildet sich bei der Auflösung der Schwefelcyanmetalle in Wasser, beim Durchleiten von Cyangas durch hydrothionigs. und hydrothions. Salzlösungen, beim Kochen wässriger blaus. Salze mit Schwefel, beim Zusammentreffen von blaus. Quecksilberoxydlösung mit hydrothionigs. Kali, beim längeren Kochen des Berlinerblaues mit demselben Salze, bei der Zersetzung des Kohlensulfides durch wässriges oder alcoholisches Ammoniak, wo sie mit dem Schwefelwasserstoff eine Doppelsäure bildet, u. dgl. m.

Man erhält sogenannte *wasserfreie Schwefelblausäure*, wenn man in einer Glasröhre trocknes Schwefelcyanquecksilber oder Silber durch trocknes hydrothions. oder salzs. Gas zersetzt, als eine

Digitized by Google

farblose, ölige, an die Wände der Röhre sich anhängende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer strahligen Masse zu erstarren scheint, alsbald aber in Blausäure und eine pomeranzengelbe undurchsichtige Masse zerfällt, welche in Wasser unlöslich ist und ein nicht krystallinisches Pulver darstellt. Berzelius nennt das unbekannte Radical dieser Säure *Ueberschwefelcyan* und die Säure selbst *Ueberschwefelcyanwasserstoffs.*

Die *Schwefelblaus.* bereitet man durch Destillation eines Gemisches aus gleichen Gth. Schwefelcyankalium und (mit einem gleichen Gth. Wasser vorher) verdünnter Schwefels. oder besser Phosphors. Sie sammelt sich in der kühlgehaltenen Vorlage und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche möglichst concentrirt ein spec. Gew. von 1,022 hat, bei — 12,5° gefriert, bei 102,5° siedet und sich unzersetzt verflüchtiget, einen eigenthümlich stechend-sauren Geruch und sehr sauren Geschmack hat. Sie röthet Lackmus stark, färbt Eisenoxydsalze blutroth, röthet daher auch Papier und Kork, ist eben so giftig wie Blausäure und verliert dieses Verhalten durch Verbindung mit Alkalien nicht. Im Sonnenlichte wird sie leicht zersetzt, wobei sich Schwefelcyan fällt. — Mit Basen bildet sie die *schwefelblaus. Salze (Sulfocyanates),* welche meistens leicht löslich und nicht so leicht zerlegbar sind, wie die blaus. Salze; sie lassen sich ohne Zersetzung abdampfen, trocken erhitzt zerfallen sie, so wie durch Krystallisation, in Schwefelcyanmetalle und Wasser. Ihre Lösungen liefern mit Eisenoxydsalzen blutrothe Verbindungen und geben mit Kupferoxydul, Quecksilberoxydul und Silberoxydsalzen weisse Niederschläge (Schwefelcyanmetalle). Durch starke Säuren werden sie zersetzt, die Schwefelblaus. wird frei. Salpeters. mit schwefelblaus. Kali erhitzt, scheidet unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlens. Schwefelcyan ab. — Bis jetzt ist zwar weder die Schwefelblaus. noch eine ihrer unorganischen Verbindungen officinell; Grotthuss hat aber nun das schwefelblaus. Eisenoxyd als Arzneimittel vorgeschlagen, und da die Schwefelblaus. ein Gift, nicht selten in der Vauquelinschen Blaus. enthalten, ein Bestandtheil des officinellen Senf's ist, im Speichel vorkommt und Eisenoxydlösungen blutroth färbt (im Blut?) — Reagens auf Eisen), so ist sie für den Arzt und Apotheker von grosser Wichtigkeit.

Schwefelwasserstoffcyan, nach Liebig und Wöhler

$$\ddot{C}y^6 + 6(S\dot{H}) + \ddot{H} = 237{,}4179$$

wurde von Wöhler entdeckt und bildet sich beim Zusammentreffen von Cyangas mit überschüssigem hydrothions. Gas im Beisein von Wasser, beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine gesättigte Lösung von Cyan in Alcohol oder Wasser. — Es scheint

Digitized by Google

noch eine Verbindung von *Hydrothions. mit einem grösseren Verhälthisse Cyan* zu geben, welche nicht sauer ist und von Parret und Gay-Lussac untersucht wurde. — Der Schwefel verbindet sich ferner mit Bor zu weissem, undurchsichtigem, durch Wasser in Hydrothions. und Borsäure unter heftigem Aufbrausen sich umwandelndem *Schwefelbor.* — *Mit dem Phosphor* vereiniget sich der Schwefel *in allen Verhältnissen*, und zwar, selbst unter Wasser, mit lebhafter Feuererscheinung, und bei etwas grösseren Mengen oder bei 100° C. sogar mit Explosion. Diese Verbindungen sind leichter schmelzbar als die Bestandtheile für sich allein und leichter entzündlich als Phosphor (Phosphorfeuerzeuge). Serullas hat vor Kurzem durch Zersetzung des flüssigen Phosphorsuperchlorür mit Schwefelwasserstoffgas eine feste chemische Verbindung beider Stoffe dargestellt, welche aus $\ddot{P}$, d. h. aus 39,4 Th. Phosphor und 60,6 Th. Schwefel besteht und nach Berzelius ein *Phosphorsulfid* ist. Unter Wasser wandelt sich, selbst bei gewöhnlicher T., besonders im Lichte, jeder Schwefelphosphor nach und nach in Schwefelwasserstoffgas und phosphorige Säure um und setzt den überschüssigen Schwefel oder Phosphor ab. Diese Verwandlung geschieht beim Siedpunct des Wassers plötzlich mit gefährlicher Explosion. — Der Schwefel verbindet sich auch mit Selen, Chlor, Jod, Brom und mit den meisten Metallen. Die letzten vereinigen sich oft mit Schwefel beim Erhitzen eines Gemenges derselben und zwar mit Feuererscheinung, verbrennen aber besonders lebhaft im Schwefeldampfe zu *Schwefelmetallen*. Sie bilden sich ebenfalls beim Erhitzen eines Metalloxydes mit Schwefel, bei der Reduction schwefels. Salze mittelst H. oder Kohle, bei der Zerlegung der Hydrothions. und hydrothionigen Säure mit Metallen, Metalloxyden und Salzen, beim Erhitzen der Hydrothions. und hydrothionigs. Metalloxyde, bei der Zersetzung der Metalloxyde durch Kohlensulfiddampf in der Glühhitze u. dgl. m. Die Schwefelmetalle sind fest, meistens spröde, häufig krystallisirbar und metallglänzend, oft mannigfaltig gefärbt. Durch trockenes Oxygen erleiden sie bei der gewöhnlichen T. keine Veränderung, bei Mitwirkung des Wasserdampfes werden mehre in schwefels. Salze verwandelt (verwittern) und in der Hitze verbrennt, damit entweder der Schwefel allein, oder mit diesem auch das Metall. In verschlossenen Gefässen erhitzt, verlieren sie entweder keinen oder nur einen Antheil, selten allen Schwefel. Die leichten Metalle stellen mit Schwefel in Wasser lösliche Verbindungen dar, indem sie durch theilweise Wasserzersetzung in lösliche hydrothionigs. und hydrothions. Metalloxyde verwandelt werden. Die meisten schweren Schwefelme-

Digitized by Google

talle sind in Wasser unlöslich. Die löslichen erleiden während der Auflösung die eben bezeichnete Metamorphose, die unlöslichen liefern manchmal durch starke wässrige Säuren Hydrothiongas. Mehrere in Wasser unveränderliche Schwefelmetalle lösen sich in wässrigen hydrothions., manchmal auch in reinen Alkalien und werden aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Das H. und die Kohle zersetzen in der Glühhitze mehre Schwefelmetalle; indem sie sich entweder mit allen oder mit einem Theil Schwefel vereinigen, Hydrothions. oder Schwefelkohlenstoff bilden, wird das Metall reguliuisch oder mit einem geringeren Verhältnisse Schwefel verbunden, zurückgelassen. Schwefelmetalle vereinigen sich gerne mit solchen Körpern, welche Schwefel oder dasselbe Metall enthalten (wie mit Hydrothions., mit Kohlensulfid, mit schwefels., kohlens., oder freien Oxyden jener Metalle), aus welchen sie selbst zum Theil bestehen; mit derlei Jod- und Chlormetallen; noch lieber verbinden sie sich unter sich und zwar in bestimmten Proportionen. Nach Berzelius bilden hiebei die Verbindungen des Schwefels mit electronegativen Metallen die *Sulfide*, mit electropositiven Metallen die *Schwefelbasen*, und beide zusammen die *Schwefelmetallsalze*.

Selen *(Selenium)*, Se = 49,4582.

196. Das, von Berzelius im Jahre 1817 entdeckte, *Selen* kommt nur selten und sparsam in der Natur vor. Es findet sich im Selenkupfer, Eucairit, den Tellurerzen und einigen Schwefelkiesen Schwedens und sondert sich beim Verbrennen des daraus gewonnenen Schwefels mit Salpeter in den Kammern (bei der Schwefelsäurebereitung) als ein röthlicher Niederschlag in Verbindung mit Schwefel und mehreren Metallen ab. Einige teutsche und ungarische Schwefelkiese sind auch selenhaltig und vor Kurzem wurden mehrere Mineralien für Selenerze oder Selenschwefelerze erkannt, wie Selenblei, Selenbleikobalt, Selenbleikupfer, Selenbleiquecksilber. — Der rothe Niederschlag in den Bleikammern wird bis zur gänzlichen Entfärbung in Königswasser gekocht, aus der Auflösung die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt, der Rückstand filtrirt, mit schwefligs. Ammoniak präcipitirt, der erhaltene rothe Niederschlag mit kaltem, später mit heissem Wasser gut ausgesüsst und nach dem Trocknen aus einer kleinen Retorte destillirt; im Halse der Retorte oder in der Vorlage sammelt sich reineres Selen; oder man behandelt den selenhaltigen Schlamm mit Chlor und schwefligs. Kali und sublimirt den erhaltenen Präcipitat. Wird Selenschwefel in der nöthigen Menge Ätzkali oder kohlens. Kalilösung bei gelinder Wärme aufgelöst, so sondert sich das Selen ab; wird

Digitized by Google

er mit dem 8fachen Gewicht Braunstein in einer Retorte erhitzt, so sublimirt sich Selen. Das Selenblei liefert durch Schmelzen mit Salpeter eine in Wasser lösliche Salzmasse, welche durch Krystallisation von fremden Salzen befreit, mit Salmiak vermengt, beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen Selen liefert. Die rauchende Schwefels. enthält oft Selen, welches beim Vermischen derselben mit Wasser oder Weingeist herausfällt. — *Das Selen* ist bei gewöhnlicher T. fest, spröde, dunkelbleigrau, metallglänzend, an den Kanten blutrothdurchscheinend, nach Pleischl krystallisirt es durch Sublimation in den Schwefelkrystallen ähnlichen Gestalten, fein zertheilt erscheint es als scharlachrothes Pulver. Sein spec. Gew. ist 4,3. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar, siedet unter der Glühhitze, verflüchtiget in Gestalt licht orangegelber, geruchloser Dämpfe, welche beim Erkalten oder durch Druck nach Verschiedenheit der Umstände zu rothen Nebeln oder scharlachrothen Blumen oder metallglänzenden Tropfen verdichtet werden; es leitet die Wärme schlecht, isolirt die El. und wird durch Reiben doch nicht elektrisch. — Das Selen zeigt gegen O. eine geringere V. als der Schwefel; an der Luft erhitzt, verbreitet es einen durchdringenden, rettigartigen Geruch, welcher einem farblosen, unsichtbaren Gas eigenthümlich ist, das *Selenoxyd* ist und aus gleichen M. Gew. Selen und O. besteht. Nebst diesem Oxyde bildet sich beim Verbrennen des Selens in Oxygengas und bei der Behandlung desselben mit Salpeters. oder Königswasser die *selenige Säure (A. selenosum)*, $\dot{S}e = 69{,}46 - 71{,}206\ Se + 28{,}791$ O., welche einen sauren, hintennach brennenden Geschmack hat, durch Sublimation in glänzenden Nadeln krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht löslich und flüchtig ist, wobei sie einen gelben, stechendsauren Dampf bildet. Sie verbindet sich begierig mit Basen zu *selenigs. Salzen*, welche in Wasser meistens unlöslich und, wie die Säure selbst, sehr leicht zersetzbar sind; schweflige Säure und schwefligs. Salze scheiden daraus das Selen ab. — Beim Zusammenschmelzen von Selen oder einer Verbindung desselben mit Salpeter oder salpeters. Natron bildet sich nach Mitscherlich *Selens. (A. selenicum)*, $\ddot{S}e = 79{,}46 - 62{,}244\ Se + 37{,}756$ O., welche durch Fällen des gelösten selens. Kali oder Natron mit salpeters. Bleioxyd, durch Zersetzung des Niederschlages (selens. Bleioxyd) mit Hydrothions., durch Filtration und vorsichtiges Abdampfen des Filtrats im reinen, tropfbarflüssigen und wässrigen Zustande erhalten wird. Sie ist wasserhell, hat im concentrirtesten Zustande ein spec. Gew. von 2,625, lässt sich ohne Zersetzung nicht weiter concentriren; wird sie über 280° C. erhitzt, so zerfällt sie in Oxygengas und selenige Säure, durch Salzs. wird sie mittelst Wasser-

Digitized by Google

bildung in selenige Säure verwandelt, während Chlor frei wird. Mit Wasser vermischt, erhitzt sie sich im concentrirtesten Zustande, wie die Schwefels. mit demselben. Zu den Basen ist ihre V. sehr stark; sie löst daher auch Metalle unter Hydrogenentwicklung auf und oxydirt selbst das Gold, um sich mit dem Oxyde zu verbinden. Die *selens. Salze, Seleniates,* sind theils sauer, theils neutral. Die sauren sind grösstentheils in Wasser löslich, weniger die neutralen, sie haben überhaupt die grösste Ähnlichkeit mit den entsprechenden schwefels. Salzen und sind auch isomorph mit denselben. Schweflige Säure zerlegt weder die Selens., noch die selens. Salze, diese werden aber, wie die Säure, durch Salzs. bei der Siedhitze zersetzt. — Werden Selenmetalle mit wässrigen Säuren behandelt, so bildet sich *Hydroselens. (A. hydroselenicum)*, welche wie die Hydrothions. bei der gewöhnlichen T. und dem gewöhnlichen Luftdruck in Gasform erscheint und aus $\ddot{H}Se = 50{,}706$ d. h. aus 2,461 H + 97,539 Se besteht. Das farblose, durchsichtige, wahrscheinlich coercible Gas riecht anfangs nach faulen Eiern, dann erregt es eine stechend, zusammenziehend schmerzhafte Empfindung in den damit in Berührung gekommenen Theilen, es hebt den Geruch für mehrere Stunden ganz auf, verursacht einen anhaltenden Schnupfen, Entzündung der Augen, Husten u. s. w., ist daher sehr giftig und scheint die Schädlichkeit des Hydrothiongases noch zu erhöhen, wenn es demselben in geringer Menge beigemengt ist. Das Wasser absorbirt davon ein reichlicheres Mass, als von Schwefelwasserstoffgas und stellt damit die *wässrige Hydroselens.* dar, welche das Gas durch Wärme nicht leicht fahren lasst, in Berührung mit der Luft leicht zerlegt wird, indem sie unter Wasserbildung Selen absetzt und mehrere Metalle aus ihren Salzlösungen, nach Art der Hydrothions., als Selenmetalle fällt. — Auch die übrigen Verbindungen des Selen verhalten sich analog den entsprechenden Schwefelverbindungen. — Mit den fetten Ölen und mit Wachs ist es ebenfalls verbindbar. Es nimmt durch seine Eigenschaften, durch sein Verhalten zu andern Stoffen und dadurch zum menschlichen Organism die Aufmerksamkeit des Arztes im hohen Grade in Anspruch und durfte auch wegen seines Vorkommens mit Schwefel und seiner Gegenwart in der rauchenden Schwefels. hier nicht mit Stillschweigen übergangen werden.

Jod *(Jodum)*, J = 76,8781.

197. *Jodine, Jodium, Jodina, Antalogen.* Das *Jod* wurde i. J. 1811 von Courtois entdeckt. Seine genauere Kenntniss verdanken wir aber nebst Vauquelin und Davy ganz besonders Gay-Lussac. Es findet sich mit andern

Digitized by Google

Stoffen verbunden, nach Balard und Pfaff im Meerwasser, in mehreren Salzsohlen, seltner in andern Mineralwässern, nach Fuchs im Steinsalz von Hall in Tyrol, als Jodsilber in einem Mineral aus Mexico nach Vauquelin, in den kadmiumhaltigen Zinkerzen Schlesiens nach Mentzel? im vulkanischen Salmiak der Insel Lancerotte nach Brandes? in den Bleierzen von Catorce nach Bustamente? Es findet sich ferner in mehren Seegewächsen, wie in den Fucus- und Ulvaarten, insbesondere im *Fucus vesiculosus* (sieh *Aethiops vegetabilis*). Im Thierreiche kommt es in folgenden Seethieren vor: im Badeschwamm, im Pferdeschwamm, im *Lapis spongiarum*, in mehreren Doris-, Venus- und Gorgoniaarten, in der Hülle der Sepiennier.

198. Aus der Asche der Seegewächse, welche im Handel unter dem Namen Kelp oder Varec, als die schlechteste Sodasorte, vorkömmt, erhält man durch Auflösen im Wasser und durch Abscheidung aller krystallisirbaren Salze mittelst wiederholter Krystallisation, eine nicht krystallisirbare Mutterlauge, welche hydriods. Natron mit sals. hydrothions. und kohlens. Natron, ferner mit schwefels. Kalk und Kali verunreinigt enthält. Wird nun diese rückständige Lauge mit conc. Schwefels. im Überschusse vermischt und in einem Destillirapparate zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich salzs., hydrothions. und kohlens. Gas, die ebenfalls ausgeschiedene Hydriods. wird aber sogleich durch die überschüssige Schwefels. zersetzt und daraus durch Wasserbildung, schweflige Säure entbunden und Jod frei gemacht, welches als ein violetter Dampf sich erhebt und an den kalten Stellen der Retorte und in der Vorlage verdichtet wird. Entwickeln sich beim fortgesetzten Kochen keine violetten Dämpfe mehr, so ist die Operation beendiget und der Apparat wird aus einander genommen. Die im Halse der Retorte und in der Vorlage angelegten nadelförmigen Krystalle oder stahlgrauen Blättchen werden gesammelt, mit Wasser gewaschen, durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet, durch Sublimation gereiniget und in gut verschlossenen Gefässen auf-

Digitized by Google

bewahrt. — Serullas hat zur Fällung des Jods aus der Mutterlauge schwefels. Kupferoxyd und zu ihrer Vervollständigung den Zusatz von Eisenfeilspänen empfohlen; das überschüssige Eisen und das zugleich niedergeschlagene metallische Kupfer soll sodann durch Schlämmen von dem Jodkupfer getrennt werden. Dieses Verfahren, wodurch man auch geringe Mengen Jod darstellen kann, wird dadurch einfacher, wenn man ein Gemenge von 1 Th. schwefels. Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Th. schwefels. Eisenoxydul in Wasser auflöst, und diese Lösung der Mutterlauge so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte, weisse Jodkupfer wird sorgfältig getrocknet, mit seinem gleichen Gewicht trocknen Braunstein gemengt und bei starkem Feuer aus einer Retorte destillirt.

Hier wird das hydriods. Natron und das schwefels. Kupferoxyd, sodann die Hydriods. und das Kupferoxyd zersetzt; es wird schwefels. Natron, Wasser und schwefels. Eisenoxyduloxyd gebildet, welche aufgelöst bleiben, während das theils durch Wasserbildung, theils durch Desoxydation mittelst Eisenoxydul ausgeschiedene Kupfer mit dem frei gewordenen Jod verbunden niederfällt. Es muss Eisen oder Eisenoxydul zugesetzt werden, weil das für sich allein ausgeschiedene Kupfer sich nur mit der Hälfte des Jods, welches durch die Schwefels. und das O. des schwefels. Kupferoxydes frei wird, verbinden kann, wodurch die andere Hälfte Jod aufgelöst bleibt, wenn nicht durch andere Mittel eine neue Menge Kupfer im Momente seines Entstehens mit demselben in Berührung kommt. Bei der Destillation des Jodkupfers mit Manganhyperoxyd verbindet sich ein Theil des Oxygen von diesem mit dem Kupfer und macht das Jod frei, während Kupferoxyd und Manganoxyd zurückbleiben.

190. Das Jod ist bei gewöhnlicher T. fest, metallglänzend von schwarzgrauer Farbe. Es krystallisirt sehr gerne, sowol auf trocknem als auf nassem Wege und zwar in länglichen Octaëdern mit rhombischer Basis, welche meistens so abgeplattet sind, dass sie schiefen, vierseitigen Tafeln gleichen oder dünne, rothdurchscheinende Blättchen und Schuppen bilden, in welchen jene Gestalten nicht mehr zu erkennen sind. Es ist sehr weich, zerreiblich, in feuch-

Digitized by Google

tem Zustande bei gewöhnlicher T. ziemlich flüchtig, wobei es einen eigenthümlichen, widrigen, dem Chlor und Brom ähnlichen Geruch verbreitet, schmeckt herb und sehr scharf; wirkt giftig. Sein spec. Gew. ist nach Gay-Lussac bei 17° 4,948. Es schmilzt bei 107° und siedet bei 175 bis 180°, indem es sich in sehr schöne, violette Dämpfe verwandelt (daher sein Name ἰώδης veilchenblau) und ohne Rückstand verflüchtiget. Diese Dämpfe sind von allen bekannten, luftartigen Körpern die schwersten; ihr spec. Gew. beträgt nach Dumas 8,716; ein Liter wiegt bei 28″ B. und bei 0° C. 11,30340 Gramme, und sie verdichten sich an kalten Körpern in Krystallform. Es braucht 7000 Th. kaltes Wasser zur Auflösung, enthält aber das Wasser Salmiak oder flammenden Salpeter, so löst es viel mehr Jod auf. Das Jodwasser ist braungelb, wird im Sonnenlichte wasserhell und in Jodwasserstoff und Jods. umgewandelt. In Weingeist und Äther ist es jedoch viel leichter löslich. Die Jodtinctur, eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, wird gewöhnlich durch Auflösung von 48 Granen Jod in 1 Unze Alkohol von 36°—40° nach Beaumé bereitet und erleidet im Lichte eine dem Jodwasser ähnliche Veränderung. Auch zu mehreren andern organischen Materien hat das Jod grosse V.; wie zu Zucker, Gummi, flüchtigen Ölen, besonders zum Terpenthinöl u. dgl. m. Es färbt die Haut braun, diese Färbung verschwindet jedoch durch das Verdunsten des Jods bald wieder; Papier, Holz, Leinwand färbt es aber dauernd braun und macht sie spröde. Eine, das Jod charakterisirende Verbindung ist die mit der Stärke. Vermischt man Stärke mit einer Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, so verbinden sich diese beiden Körper mit einander und stellen eine nach der Menge des Jods und der Beschaffenheit der Flüssigkeit verschieden gefärbte (entweder dunkelrothbraune oder röthliche oder violette oder blaue) Verbindung dar. Ist daher eine dieser Substanzen in einer Flüssigkeit auf keine andere Weise bemerkbar, so dient die andere zur Entdeckung derselben. Man kann selbst 0,000001 Jod vom Gew. einer Flüssigkeit durch die Stärke ausmitteln.

Digitized by Google

Das Jod wird (seit Coindet's Entdeckung seiner specifischen Einwirkung auf das kranke Drüsensystem) ziemlich häufig als Arzneimittel und zwar sowol innerlich als äusserlich angewendet. Dabei ist aber wegen seiner, von Orfila genauer erforschten Schädlichkeit stets grosse Vorsicht zu empfehlen. Man muss zugleich auf die grosse V. desselben zu den meisten organischen Substanzen bei seinen Vermischungen Rücksicht nehmen. Am zweckmässigsten scheint es daher zu seyn, dasselbe nach Lugol's Methode in sehr verdünntem Zustande, in dest. Wasser gelöst (0,66 Gran Jod in $\frac{1}{2}$ Pf. W.), zum innern Gebrauche zu verwenden.

Das im Handel vorkommende Jod ist gewöhnlich mit etwas Wasser, Sand u. dgl. verunreiniget, häufig aber auch absichtlich mit Graphit, Braunstein, rohem Spiessglanz, Steinkohlenpulver vermengt. Diese Verfälschungen bleiben bei der Sublimation und beim Auflösen in Alkohol zurück und sind daher nicht schwer zu entdecken.

200. Das Jod verbindet sich bei keiner T. unmittelbar mit dem O. und hat daher eine sehr geringe V. zu demselben. Nach Sementini gibt es mehrere Oxydationsstufen des Jods, ein *Jodoxyd*, die *jodige Säure* und *Jods.*; die ersteren sind jedoch noch nicht hinlänglich geprüft, so dass wir mit Bestimmtheit nur die Jods. kennen.

Die Jodsäure (*A. jodicum*), $\dot{J} = 207{,}95 - 75{,}96\ J + 24{,}04\ O$

wurde von Davy entdeckt; von Connel, Serullas und Liebig durch verschiedene Bereitungsarten dargestellt. Sie bildet sich beim Zusammentreffen von Jod mit wässrigen Alkalien, mit Quecksilberoxyd und Wasser, oder von Chlorjod mit Wasser, mit Alkohol, mit wässrigen Alkalien, und durch Oxygenation des Jods mittelst reiner conc. Salpeters., welche früher von der salpetrigen Säure durch Kochen möglichst befreit worden ist, in der Hitze. Aus ihren Verbindungen mit den Alkalien kann sie sodann mit Schwefels. unmittelbar ausgeschieden, oder zuerst von den übrigen Alkalien auf Baryt übertragen und von diesem durch die Schwefels. getrennt werden. Die durch Erhitzen mit Salpeters. gebildete, braucht bloss durch Auflösen in Wasser und nachherige Krystallisation der Lösung gereiniget zu werden. — Die Jodsäure ist fest weiss, schiesst aus ihrer Lösung in regelmässigen Krystallen an, schmeckt scharf sauer zu-

Digitized by Google

sammenziehend, bleibt an der Luft unverändert, schmilzt in der Hitze, geräth sodann ins Kochen und zerfällt in Jod und O.; ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich; ihre Lösung hat einen schwachen Jodgeruch, röthet anfangs Lackmus und bleicht es nachher, wie die meisten Pflanzenfarben; oxydirt alle Metalle, Gold und Platin ausgenommen. Die trockene Jods. mit Kohle, Schwefel, Harz, Zucker und andern leicht oxydirbaren Körpern gemengt und erhitzt, detonirt. Mit der conc. Schwefels., mit Salpeters., mit Phosphors., mit Bors. liefert sie nach Davy krystallinische *Doppelsäuren*. — Mit Basen verbindet sie sich zu *jods. Salzen, Jodaten*, welche meistens schwer oder unlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, zum Theil sauer sind; in der Hitze zerlegt werden, O. entbinden, in Jodmetalle sich umwandeln, häufig aber auch Joddampf entwickeln; mit brennbaren Körpern unter Jodentbindung verpuffen; durch salpetrige Säure, schweflige Säure, Hydrothions., Hydriods., Hydrobroms. und Salzs. unter Abscheidung von Jod zersetzt werden, und durch Schwefels. mit Hülfe der Wärme, Jods. ausscheiden. — Auch mit den organischen Basen liefert die Jods. schwerlösliche Salze; sie fällt daher dieselben aus ihren Lösungen und kann dadurch zu ihrer Ausmittlung dienen. Mit *Morphium* oder einem Morphiumsalze färbt sie sich aber rothbraun, entwickelt sogleich Jod, und ist daher ein sehr empfindliches *Reagens* auf dasselbe.

201. Zu dem H. hat das Jod grosse V., indem es die meisten Wasserstoffverbindungen zersetzt und sich überhaupt gerne mit demselben im Momente seines Entstehens verbindet, *Hydriods.* bildet. — Im reinen Zustande erhält man die *Hydriods., Jodwasserstoffs., A. hydriodicum*, $\dot{H}I = 159{,}1979 - 99{,}216\ J + 0{,}784\ H$, welche sich in der Natur in Verbindung mit Basen in mehren Mineralwässern findet und von Clement entdeckt, von Gay-Lussac aber genauer untersucht wurde. — Wenn man ein Gemenge von 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor mit feuchtem Glaspulver bedeckt, in einer, mit einer gekrümmten Gasentwicklungsröhre versehenen weiten, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt und das Gas in leeren Cylindern auffängt; oder wenn man nach F. d'Arcet ein Gemenge von gleichen Theilen unterphosphoriger Säure (welche so concentrirt ist, dass sie beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entbindet) und Jod in einem zweckmässigen Gasentwicklungsapparat erhitzt und das Gas

Digitized by Google

wie früher oder wegen seiner raschen Entwicklung über Quecksilber auffängt; so erhält man Jodwasserstoffgas.

202. Das *Jodwasserstoffgas* ist farblos, raucht an der Luft, riecht sauer und erstickend, hat ein spec. Gew. von 4,3849, ein Liter wiegt bei 28″ B. 0° C. 5,69639 Gramme, ist wahrscheinlich coërcibel, röthet Lackmus, wird in der Glühhitze für sich allein in Hydrogengas und Jod, mit Oxygengas gemengt in Wasser und Jod verwandelt. Chlor und Brom scheiden bei gewöhnlicher T. Jod aus, indem sie mit dem H. Salzs. und Hydrobroms. bilden. Salpeters., Schwefels., Chlors., Jods., Eisenoxydsalze oxydiren das H. und scheiden Jod ab. Mehrere Metalle verbinden sich mit dem Jod und scheiden das H. aus, wie Quecksilber, daher kann das Gas nur bei sehr rascher Entwicklung ohne grossen Verlust darüber aufgefangen werden. Viele Metalloxyde, selbst wenn sie mit Säuren verbunden sind, bilden damit Wasser und Jodmetalle. — Das *Jodwasserstoffgas* verbindet sich bei der gewöhnlichen T. unmittelbar *mit dem Phosphorwasserstoff* zu einer weissen, krystallisirbaren, sublimirbaren, in Gasform brennbaren salzartigen Masse. — Das Jodwasserstoffgas wird von Wasser begierig und in grosser Menge absorbirt. *Wässrige Hydriods.* erhält man, wenn das auf die oben angegebene Weise entbundene Gas in Wasser geleitet wird, oder wenn man Jod in Wasser durch Umrühren vertheilt und während demselben beständig Schwefelwasserstoffgas durchströmen lässt. Der durch einfache Wahlverwandtschaft gefällte Schwefel würde beim ruhigen Zustande der Flüssigkeit mit dem Jod zusammenbacken und die weitere Einwirkung der Hydrothions. auf dasselbe verhindern, daher muss die Bewegung so lange unterhalten werden, bis die Flüssigkeit einen Überschuss von Hydrothions. enthält, worauf dieser durch Erhitzen verjagt, die Flüssigkeit filtrirt und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. — Die wässrige gesättigte Hydriodsäure ist farblos und raucht, schmeckt stechend, zusammenziehend sauer, ist giftig; wird sie erhitzt, so entweicht Gas bis zu einem spec. Gew. von 1,70, wo sie dann unzersetzt zwischen

Digitized by Google

125 — 128° kocht und sich destilliren lässt. Der Luft längere Zeit ausgesetzt, wird sie allmälig gelb, braun und endlich ganz dunkelbraun, indem die eine Hälfte der Säure durch Oxydation des H. zersetzt wird, das allmälig ausgeschiedene Jod in der andern Hälfte der Säure aufgelöst bleibt und die *braune Verbindung* darstellt, welche von Einigen *hydriodige Säure* genannt wird und aus J^3H = 317,1478 d. h. aus 99,606 J + 0,394 H besteht. Man kann diese Verbindung dadurch bereiten, dass man Jod in gesättigter wässriger Hydriods. durch Schütteln auflöst, und das überschüssige Jod mechanisch trennt; sie wird durch Verdünnung mit Wasser wieder zersetzt, indem ein Theil Jod abgeschieden wird. Hidriods. färbt Platinlösung dunkelbraun, ebenso Palladiumlösung und beide Gemische überziehen sich mit einem metallisch glänzenden Häutchen (Platin oder Palladium) Silliman. Salpeters. Wismuth wird nach Pleischl dadurch schwarz gefärbt.

203. Die Hydriods. bildet mit Basen *hydriods. Salzlösungen, Hydriodates*, welche grossentheils auch in Weingeist löslich und giftig sind. Die hydriods. fixen Alkalien verwandeln sich beim Abdämpfen und Krystallisiren in Jodmetalle und Wasser. Salpeters., Schwefels., Chlor, Brom scheiden das Jod aus. Die hydriods. Salzlösungen geben mit salpeters. Silberoxydlösung einen käsigen, gelblichweissen, in Ammoniak unlöslichen (Jodsilber), mit Quecksilberoxydulsalzen einen grünlichgelben (Jodquecksilber), mit Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen (Doppeltjodquecksilber), mit Bleioxydsalzen einen orangegelben (Jodblei), mit Kupferoxydsalzen einen hellgrauen (Jodkupfer) Niederschlag; im letzten Falle wird aber die Flüssigkeit durch das zum Theil frei gewordene Jod gelblichbraun gefärbt. — Die hydriods. Salzlösungen nehmen noch mehr Jod auf und bilden dunkelbraune, nach Jod riechende Flüssigkeiten, hydriodigs. Salze. Die Hydriods. hat für sich keine medizinische Anwendung, eben so wenig die braune Verbindung; beide werden aber, mit Kali vereinigt, gebraucht.

Digitized by Google

Jodstickstoff bildet sich beim Digeriren von Jod mit Ätzammoniak, beim Vermischen der Jodtinctur mit demselben, beim Auflösen von Jod in Königswasser und Fällung der Flüssigkeit (Chlorjod) mit überschüssigem Ammoniak und stellt ein schwarzes, höchst explosives und daher sehr gefährliches Pulver dar, welches in verdünnter Salzs. sich auflöst, und durch Ätzkali wieder unverändert herausgefällt wird. — Mit Kohlenstoff verbindet sich das Jod nach Serullas in zwei Verhältnissen, wovon eine Verbindung einen *tropfbarflüssigen*, CJ^3, die andere einen *festen Jodkohlenstoff*, CJ^4 darstellt. — Wird ein Gemenge von Jod mit Cyanquecksilber, oder besser Cyansilber, gelinde erwärmt, so erhält man nach Wöhler das *Jodcyan*, CyJ, eine sehr giftige Verbindung. — Mit Phosphor verbindet sich das Jod in mehren Verhältnissen, und der Verbindungsact geht mit Temperaturerhöhung vor sich. Man kennt einen *pomeranzengelben*, einen *dunkelgrauen* und einen *schwarzen Jodphosphor*. — Werden Jod und Schwefel zusammen gelinde erhitzt, so vereinigen sie sich und bilden den *Jodschwefel*, eine stahlgraue, glänzende krystallinische Masse, welche bei höherer T. in Joddampf und zurückbleibenden Schwefel zerfällt und in Verbindung mit Fett als äusserliches Arzneimittel verwendet wird. Mit dem Kohlensulfid bildet das Jod eine dunkelrothe Flüssigkeit; 0,001 Jod färbt den Schwefelalkohol blauroth und 0,002 Jod noch rosenroth. — Mit den Metallen bildet das Jod die *Jodmetalle*, welche zum Theil durch unmittelbare Vereinigung bei gewöhnlicher T. und bisweilen selbst mit Wärme und Lichtentwicklung (wie mit Kalium und Natrium) zum Theil auf die bereits bekannte Weise gebildet werden, sämmtlich ohne metallisches Ansehen meistens sehr schön gefärbt sind, in der Glühhitze durch Chlor in Chlormetalle und in Jod oder in Chlorjod, durch salzs. Gas in hydriods. Gas und Chlormetalle verwandelt und durch conc. Schwefels. und Salpeters. in schwefels. oder salpeters. Metalloxyde und in Jod zersetzt werden. Die meisten Jodmetalle wandeln sich in Wasser in hydriods. Metalloxyde um, nur das Jodsilber, die beiden Jodquecksilber, das Jodblei, Jodkupfer und Jodwismuth erleiden diese Metamorphose nicht.

Chlor (*Chlorum*), Cl = 22,1326.

204. *Das Chlor, Chlorine, Halogen, dephlogistisirte, oxydirte, oxygenirte Salzsäure (Chlorium, Chlorina, Halogenium, A. muriaticum oxygenatum)* wurde im J. 1774 von Scheele entdeckt, doch lehrte schon Gaub in der ersten Hälfte des 18. Jahrh. die Bereitung von Räucherungen

Digitized by Google

zur Luftreinigung, welche später als chlorhaltig erkannt wurden. Dieser Stoff wurde von seinem Entdecker für seines Brennstoffs beraubte Salzsäure und von Berthollet für eine mit O. übersättigte Salzsäure angesehen, eine Meinung, welche allgemein angenommen war, bis 1809 Gay-Lussac und Thenard und später Davy durch genaue Versuche nachgewiesen haben, dass die völlig wasserleere, sogenannte oxydirte Salzs. nicht zerlegt werden kann, mithin ein einfacher Stoff ist, welchen Davy im J. 1810 wegen seiner grünlichgelben Farbe Chlor nannte.

Das Chlor kommt häufig, aber nie isolirt in der Natur vor, sondern entweder in Verbindung mit Metallen, wie mit Natrium, Blei, Silber, Quecksilber u. dgl., oder in Verbindung mit H. und einer Salzbase in den salzsauren Salzen oder mit H. allein als hydrochlors. Gas in den Dämpfen thätiger Vulkane, in der atm. Luft über dem Meere u. dgl. Nach Sprengel entwickeln Salzpflanzen Chlor. Im Thierreiche findet es sich ebenfalls in mannigfaltigen Verbindungen.

205. Wenn man über gepulverten Braunstein ungefähr 4 Th. Salzs. von 1,16 spec. Gew. abziehet, oder wenn man 16 Th. trockenes Kochsalz mit 11½ Th. Braunsteinpulver mengt, das Gemenge mit einem erkalteten Gemische von 32½ Th. conc. Schwefels. und 16 Th. Wasser in einer geräumigen, tubulirten Retorte oder Kolben, durch den Welter'schen Trichter übergiesst und das anfangs durch gelinde, sodann aber durch allmälig verstärkte Hitze entbundene Gas über gesättigter Kochsalzlösung oder in leeren Glascylindern, oder über warmem Wasser auffängt, so erhält man mit etwas Wasser, oder mit diesem und atm. Luft etwas verunreinigtes Chlorgas, welches mittelst Chlorcalcium vom Wasser befreit und in gut verschlossenen Flaschen an einem dunklen Orte aufbewahrt werden kann.

Die Salzs. besteht aus Chlor und H. Bei der Destillation über Manganhyperoxyd verbindet sich das H. mit einem Theil O.; es wird Wasser gebildet, das in Freiheit gesetzte Chlor entweicht

Digitized by Google

als Gas und die überschüssige Salzs. bleibt bei dem Manganoxydul, als salzs. Manganoxydul zurück; oder es verbindet sich alles O. des Braunsteins mit dem H. der Salzs. zu Wasser, die Hälfte Chlor der zerlegten Salzs. entweicht und die andere Hälfte bildet mit dem reducirten Mangan Manganchlorür (Chlormangan im Minimum). — Das trockene Kochsalz ist eine Verbindung aus Chlor und Natrium; kommt Wasser und Schwefels. hinzu, so wandelt es sich durch Zersetzung des Wassers in salzs. Natron um, aus welchem sodann die Schwefels. die Salzs. durch einfache Wahlverwandtschaft ausscheidet, schwefels. Natron bildend. Die entbundene Salzs. trifft im Entstehungsmomente mit Manganhyperoxyd zusammen, und würde nun obige theilweise Zersetzung erleiden, wenn nicht Schwefels. im Überschusse vorhanden wäre; durch ihre Gegenwart wird aber alle Salzs. von dem hinlänglich vorhandenen Braunstein in Wasser und Chlor zerlegt, welches entweicht, während das durch Desoxydation entstandene Manganoxydul mit der Schwefelsäure sogleich schwefels. Manganoxydul bildet. Das beste Verhältniss ist daher nach Geiger 1 M. Gew. Kochsalz, 1 M. Gew. Manganhyperoxyd und wenigstens 2½ M. Gew. Schwefelsäurehydrat. — Die Retorte muss wenigstens den 6—8fachen Inhalt der Mischung fassen und das Feuer anfangs so gering als möglich seyn, weil sonst leicht ein Übersteigen der Masse Statt findet.

206. Das Chlorgas ist durchsichtig, hat eine hellgelbe ins Grünliche ziehende Farbe, einen äusserst widerlichen, ganz eigenthümlichen, erstickenden Geruch, verursacht ein Gefühl von Trockenheit in der Nase und einen Reiz zum Husten in den Luftwegen mit Druck auf der Brust, welcher nach der Menge des mit Luft eingeathmeten Gases stärker oder schwächer ist und längere oder kürzere Zeit anhält; es erregt leicht ein dem Katarrhalfieber ähnliches Leiden, und ist, für sich allein eingeathmet, ein tödtendes Gift. Sein spec. Gewicht ist 2,44, oder es ist 322mal leichter als Wasser, ein Liter wiegt bei 28″ B 0°C 3,17017. Es zerstört die Miasmen und unterhält das Verbrennen sehr vieler Körper. Die meisten Körper entzünden sich schon darin bei gewöhnlicher T. Dabei entstehen Chlorverbindungen, welche genau so viel wiegen, als die verwendeten Körper zusammengenommen. Ein Wachslicht brennt im Chlorgase mit russender Flamme. Das trockene Chlorgas wird durch Licht, Wärme, El.

Digitized by Google

nicht verändert, ist aber ein coërcibles Gas, indem es sich durch starken Druck und Erkältung zu einer dunkelgrünlichgelben, sehr beweglichen, äusserst flüchtigen Flüssigkeit von 1,33 spec. Gew. verdichten lässt, welche selbst bei sehr tiefen Kältegraden nicht fest wird.

Das Chlorgas wird zu Räucherungen bei ansteckenden Krankheiten in Hospitälern u. s. w. angewendet, indem es in sehr geringer Menge der atm. Luft beigemengt, die Miasmen zerstört, es wird ferner zur Tilgung übler Gerüche, welche von zusammengesetzten Gasarten herrühren, wie Leichen, in Kloaken, Schwindgruben, Abtritten u. s. f. mit Vortheil gebraucht. Man hat es selbst bei den durch solche Gasarten entstandenen Asphyxien (Schwefelwasserstoffgas) und sogar gegen Lungenschwindsucht mit atm. Luft und Wasserdämpfen gemengt, zur Einathmung empfohlen. Es braucht wol nicht erwähnt zu werden, dass es auch bei Viehseuchen Anwendung gefunden hat.

Man bereitet zu diesem Zwecke ein Gemenge von Braunstein und Kochsalz und übergiesst es in einem geräumigen und schnell zu schliessenden Gefässe mit kleinen Mengen Schwefels. unter fleissigem Umrühren *(Cassolettes de salubrité* von Guyton Morveau und *flacons désinfectans)*; oder da hiebei leicht zu viel Chlorgas entbunden und daher mehr geschadet als genützt wird, so rührt man gleiche Theile *Chlorkalk* und *saures schwefels. Kali* in etwas Wasser zusammen, oder stellt den *Chlorkalk mit Wasser gemengt* in offenen Schalen zur Verdunstung des Chlors an den zu reinigenden Ort. — Gegen die schädlichen Wirkungen des Chlorgases hat man *Schwefelwasserstoffgas mit atm. Luft gemengt, schwefligs. Gas* (Pleischl), das Einathmen von *verdünntem Ammoniakgas oder Alkoholdünst* (Kastner), ja sogar das *vorsichtige Einathmen von Blausäuredunst* empfohlen; indessen ist nach Giesecke *der eingeathmete Wasserdampf am wirksamsten* und dürfte noch sicherer Hülfe schaffen, wenn er mit schleimigen Theilen geschwängert ist.

207. Das Chlorgas verbindet sich begierig mit Wasser und bildet, in einer Flasche mit kaltem Wasser geschüttelt und sodann bei 0° der Ruhe überlassen, ein Hydrat. Dieses *Chlorhydrat* schiesst in gelben Nadeln von 1, 2 spec. G.

Digitized by Google

an, welche sich bei 38° C in Chlorgas und wässriges Chlor zersetzen und nach Faraday aus $Cl\dot{H}$, d. h. aus 27,7Cl + 72,3$\dot{H}$ bestehen. Es dient zur Bereitung der tropfbaren Chlorflüssigkeit, und gab zugleich Veranlassung zur Entdeckung der Condensation der Gase durch den Druck. — Das Chlorgas wird in grosser Menge von Wasser absorbirt. Das Wasser nimmt bei gewöhnlicher T. mehr als zweimal sein Volum Chlorgas auf, und stellt damit das *Chlorwasser, Bleichwasser, die wässrige, oxydirte Salzsäure, das wässrige Chlor (Aqua chlorata, Aqua oxymuriatica)*, dar. Man bereitet dieses Wasser ganz einfach dadurch, wenn man das auf die oben beschriebene Weise entwickelte Chlorgas in mehrere (2—3) Woulfe'sche zu $\frac{1}{3}$ mit kaltem Wasser gefüllte, durch Schnee oder Eiswasser kalt gehaltene, vor dem Lichte geschützte Flaschen leitet. Um im Kleinen schneller Chlorwasser zu erhalten, leitet man das Chlorgas durch eine pneumatische Röhre in eine umgestürzte, mit kaltem Wasser gefüllte Flasche, bis dieses nur mehr $\frac{1}{3}$ des Raumes einnimmt, schüttelt sodann die zugestopfte Flasche, lüftet den Stöpsel und verfährt überhaupt so, wie bei Bereitung des kohlens. Wassers. — Das *Chlorwasser* ist eine hellgelbe Flüssigkeit, von starkem Chlorgeruch und widerlich herbem Geschmack, welche nebst dem Chlor gewöhnlich etwas Salzs. enthält, die durch Verbindung einer kleinen Menge Chlor mit dem H. des Wassers entstanden ist, während das O. desselben sich entweder mit dem Chlor zu chloriger Säure, oder mit dem Wasser zu oxygenirtem Wasser vereinigt hat. Im Sonnenlichte entwickelt dieses Wasser Oxygengas, wandelt sich nach und nach gänzlich in farblose Salzsäure um, und muss daher an dunklen, kühlen Orten in gut verschlossenen Gefässen verwahrt werden. Das wässrige Chlor zerstört, wie das feuchte Chlorgas, alle organischen Farben dauernd, indem das O. des zersetzten Wassers sich mit den Färbestoffen verbindet und ungefärbte Körper bildet, während die gebildete Salzs. nicht selten die entfärbten Zeuge angreift und beschädi-

Digitized by Google

get, wenn sie nicht frühzeitig genug ausgewaschen wird. Das Chlorwasser heisst daher Bleichwasser, wird aber in der neuesten Zeit durch die Auflösung von chlorigs. Kalk in Wasser ersetzt, welche den Vortheil gewährt, dass die Salzs. sogleich vom Kalke zum Theil gebunden wird. Die Schnelligkeit, mit der das Chlorwasser eine bestimmte Menge eines bestimmten Farbestoffes (Indigo) zerstört, dient zugleich mit dieser als Maassstab für seine Güte und Reinheit. *(Chlorometer, Berthollimeter.)* Das wässrige Chlor zerstört auch, wie das Chlorgas, Miasmen, selbst Contagien und übelriechende Ausdünstungen von kranken oder todten Thieren und Pflanzen. Es wird daher zum Waschen veralteter übelriechender Geschwüre, zum Reinigen der Ansteckung verdächtiger ungefärbter Waaren, Kleidungsstücke, Bettzeuge und Geräthschaften benützt, oder es werden Leinen oder wollene Tücher damit befeuchtet und an den Thüren, Fenstern oder andern Öffnungen der Krankenzimmer, Stallungen u. dgl. aufgehangen, oder die Leichen damit eingehüllt, oder es wird von Ärzten, Anatomen, von den Wärtern der Verdächtigen oder der Kranken zum Waschen der Hände, des Gesichts u. s. f. verwendet. Das Chlorwasser wird aber auch als innerliches Arzneimittel in mit dest. Wasser sehr verdünntem Zustande und zwar am besten ohne Zusatz (ohne Syrup) angewendet.

208. Die Veränderung des Chlors gegen Oxygen ist noch geringer, als jene des Jods; seine unmittelbare Verbindung mit demselben ist auch bis jetzt noch Niemanden gelungen, durch Mitwirkung anderer Verwandtschaftskräfte erhält man aber mehre Verbindungsstufen dieser Stoffe. Man kennt deren vier: ein Oxyd und drei Säuren, in welchen ein Doppelatom Chlor in folgender Progression das Oxygen aufnimmt: 1, 3, 5 und 7; über die zwei ersten Verhältnisse hat man aber noch nicht völlige Gewissheit.

Digitized by Google

Das Chloroxyd, *Euchlorine*, früher *Chlorprotoxyd*, $\dot{C}lO - \dot{C}l = 54{,}2650 - 81{,}572\ Cl + 18{,}428\ O$.

wurde i. J. 1811 von Humphry Davy entdeckt und wegen seiner dunkleren Farbe als das Chlorgas *Euchlorine* genannt und ist eine eigenthümliche Gasart, welche man erhält, wenn man chlors. Kali mit überschüssiger verdünnter Salzs. in einem kleinen Destillirapparate vorsichtig (+ 25°) erwärmt, das sich entbindende Gas über Quecksilber auffängt und mit demselben einigemal schüttelt, um es von dem beigemengten Chlorgas zu befreien. — Das *Chloroxyd* ist ein orangegelbes, nach Niemann coërcibles Gas von eigenthümlichem, erstickendem, dem Chlor mit dem von gebranntem Zucker vermengt, ähnlichem Geruch, von 3.02 spec. Gew., welches die Pflanzenfarben zerstört und die blauen zuerst röthet, bei einer T. zwischen + 34 — 40° unter Feuerentwicklung heftig explodirt und mit Wasser, welches 8 bis 10 Volumina davon absorbirt, eine gelbe, scharf und säuerlich schmeckende Flüssigkeit liefert. Soubeiran hat vor Kurzem die Existenz dieser Verbindung in Zweifel gezogen, indem er durch seine Versuche gefunden haben will, dass es *bloss ein Gemenge von Chlorgas und chloriger Säure* (nach Soubeiran Chloroxyd) sei; was aber noch der Bestätigung bedarf.

Die chlorige Säure *(A. chlorosum)*, $\ddot{C}l = 74{,}2650 - 59{,}604\ Cl + 40{,}396\ O$., auch Chloroxyd, Chlorperoxyd, dreifach oxygenirte Chlorine genannt,

wurde fast gleichzeitig i. J. 1814 von H. Davy und vom Grafen von Stadion entdeckt, war aber schon lange zuvor von Chenevix bemerkt worden und wurde sodann von Berzelius, Liebig, Mitscherlich und Soubeiran genauer erforscht. Sie bildet sich, wenn Chlor *mit sehr verdünnter* Ätzkali oder Natronlösung, oder besser mit wässrigem kohlens. Kali oder Natron, oder mit Kalkhydrat, mit Magnesia, Baryterde u. dgl., *bei niederer T.* in Berührung kommt durch Wasserzerlegung. Das O. von 3 M. Gew. Wasser, welche zersetzt werden, bildet mit 2 M. Gew. Chlor, die chlorige Säure, die 6 M. Gew. H. des zerlegten Wassers bilden mit 6 M. Gew. Chlor 3 M. Gew. Salzs. und die neugebildeten Säuren erzeugen mit den Alkalien Salze, während die Kohlens. mit dem übrigen kohlens. Alkali ein doppelt kohlens. Salz bildet. Man erhält aber die chlorige Säure nur aus dem chlors. Kali, indem dieses Salz im geschmolzenen Zustande in ganzen Stücken sehr behutsam, nicht über + 60°, mit überschüssiger Schwefels., am besten in einem mit Alkohol versetzten Wasserbad erwärmt und das Gas über Quecksilber aufgefangen wird. Ein tief orangegelbes, coërcibles Gas (indem es sich durch Druck und Erkältung in eine dunkelgelbe, tropf-

Digitized by Google

bare Flüssigkeit umwandelt), hat einen eigenthümlichen, von Chlor verschiedenen, nicht so unangenehmen, mehr aromatischen Geruch, ein spec. Gew. von 2,7; röthet Lackmus nicht, bleicht aber dasselbe und zerstört alle organischen Farben; im Sonnenlichte zerfällt es allmälig in Oxygengas und Chlorgas; bei + 95—100 explodirt es ausserordentlich heftig mit Feuererscheinung, indem sich seine Bestandtheile plötzlich trennen. Das Wasser absorbirt sein 7faches Volumen von diesem Gase, und man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man eine Chlorkalklösung mit wässriger Oxals. oder Schwefels. zersetzt. Die *wässrige chlorige Säure* ist eine hochgelbe, nach chlorigs. Gas riechende, das Lackmus bleichende Flüssigkeit, von eigenthümlichem, widerlich schrumpfendem, nicht saurem Geschmacke, welche im Sonnenlichte ihre Farbe verliert, Chlor entbindet und in Überchlors., welche durch Abdampfen concentrirt werden kann, sich umwandelt. Die chlorige Säure verbindet sich zwar nicht unmittelbar mit den Basen, indem sie wie die salpetrige Salpeters. und phosphatige Säure theilweise zersetzt wird, dadurch ein Gemenge von chlorigs. Chlorsäure und salzs. Salzen liefert, und darum von mehreren Chemikern für ein Oxyd des Chlors gehalten wird; kommt sie aber im Entstehungsmomente mit Salzgrundlagen in Berührung, so erhält man *chlorigs. Salze. Doch kennt man bis jetzt bloss wasserhaltige chlorigs. Alkalien,* welche theils tropfbarflüssig theils fest sind, einen schwachen Chlorgeruch und widerlich zusammenziehenden Geschmack haben, sehr leicht und durch fast alle Säuren (selbst durch die Kohlens. der atm. Luft) zerlegbar sind, dabei Chlor entwickeln, und beim Erwärmen in chlors. und salzs. Salze oder Chlormetalle zerfallen. Die chlorigs. Salzlösungen werden durch die meisten organischen Materien zersetzt, sie zerstören aber selbst alle organischen Farben (heissen daher auch Bleichsalze), die Miasmen, Contagien, übelriechenden Ausdünstungen, kommen überhaupt, in dieser Beziehung mit dem Chlorwasser überein und werden demselben sogar vorgezogen. — Nach Davy, Gay-Lussac und Soubeiran ist dieses Gas aus 1 Vol. Cl. und 2 Vol. O. oder aus ClO^4 zusammengesetzt und ein Chlordeutoxyd, oder nach Letzterem das einzige Chloroxyd. Indessen hat Davy dieses Gas durch Zersetzung des chlors. Kali mit conc. Salpeters. dargestellt, und Gay-Lussac und Soubeiran die Zerlegung dieses Salzes durch, mit der Hälfte ihres Gewichtes, Wasser verdünnte, Schwefels. bewirkt, wodurch vielleicht eine chlorige Chlors. erhalten wird, während nach obigem, vom Grafen v. Stadion angegebenen Verfahren reine chlorige Säure gewonnen wird, deren Sättigungscapacität, welche $^1/_3$ ihres Oxygenhaltes oder 13,465 ist, ihre Zusammensetzung ebenfalls bestätiget.

Digitized by Google

Die Chlorsäure, *A. chloricum* $\dot{\text{Cl}}$ = 94,2650 — 46,958 Cl + 53,042 O. auch hyperoxydirte Salzsäure, *A. muriaticum hyperoxygenatum*, oder chlorige Säure, *A. chlorosum*, genannt,

wurde in Verbindung mit Basen von Berthollet entdeckt, der diese Salze, oxydirt salzs. Salze, *Muriates oxygenés* nannte, im freien Zustande aber erst i. J. 1814 von Gay-Lussac dargestellt. Sie bildet sich beim Zusammentreffen von Chlor *mit concentrirten* alkalischen Lösungen in Wasser, *besonders bei etwas erhöhter T.* durch Wasserzerlegung. Es werden hiebei anfangs salzs. und chlorigs. Salze gebildet, die sodann durch mehr Aufnahme von Chlor und durch die Wärme in chlors. Salze verwandelt werden. Indem nemlich 5 M. Gew. Wasser zerlegt werden, vereinigen sich 5 M. Gew. O. (im Entstehungsmomente und durch die Verwandtschaft der Basen) mit 1 M. Gew. Chlor, wodurch Chlors. gebildet wird, während 10 M. Gew. H. mit 10 M. Gew. Cl. 5 M. Gew. Salzs. bilden. Beide Säuren verbinden sich sogleich mit den Basen zu Salzen, scheiden die allenfalls vorhandene Kohlens. zum Theil aus, welche sodann mit dem noch übrigen kohlens. Alkali ein doppelt kohlens. Salz erzeugt. Man erhält die Chlors., wenn man eine wässrige Lösung von chlors. Baryt mit verdünnter Schwefels. zerlegt und die von dem gefällten schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme bis zu einem spec. Gew. von 1,3 verdunstet. Man kann auch eine conc. heisse, wässrige Lösung von chlors. Kali mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffs. (saurer flusssaurer Kieselerde) zerlegen, die saure Flüssigkeit mit fein zertheilter Kieselerde vermischen, bei sehr gelinder T. (nicht über 30°) oder durch Verdunsten im leeren Raume, worin sich conc. Schwefels. und etwas Ätzkali (zur Absorption des Fluorkieselgases) befindet, bis zur Syrupsconsistenz concentriren und die erhaltene Säure von der überschüssigen Kieselerde abgiessen. — Diese wasserhaltige Chlors. ist im conc. Zustande eine farblose, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, von etwas erstickendem, der chlorigen Säure entfernt ähnlichem Geruch, welche Lackmus anfangs röthet, dann aber, wie die andern Pflanzenfarben, bleicht (ist sie sehr concentrirt, so entzündet sich hiebei nicht selten das entfärbte Papier), sich nicht destilliren lässt, indem sie bei höherer T. in Wasser, Chlorgas, Oxygengas und in Überchlors. sich umwandelt, im Lichte keine Veränderung erleidet, aber durch die meisten Hydrogenverbindungen und andere brennbare Körper, viele organische Substanzen u. dgl. m. desoxydirt wird. — Mit Basen vereiniget sich die Chlors. zu *chlors. Salzen*, welche sämmtlich in Wasser löslich sind und in der Hitze zerlegt werden, indem sie anfangs bei einem

Digitized by Google

geringeren Grade derselben O. entwickeln, sich zum Theil in überchlors. Salze verwandeln, bei verstärkter, bis zum Glühen gesteigerter, Hitze aber gänzlich in O. und Chlormetalle zerfallen. Die schmelzbaren wie das chlorigs. Kali verpuffen, mit brennbaren Körpern erhitzt, mit äusserster Heftigkeit, sie detoniren aber oft auch schon durch den blossen Schlag, durch Reiben oder durch Berührung mit conc. Schwefels.; Salzs. entwickelt aus denselben Chloroxyd und Chlor, indem sie sich selbst mit der ausgeschiedenen Chlors. zersetzt, und mit dem grössten Theil des O. derselben Wasser bildet. Durch conc. Schwefels. wird schon bei gewöhnlicher T. chlorige Säure daraus entwickelt, während ein überchlors. und saures schwefels. Salz zurückbleibt, indem die ausgeschiedene Chlors. durch die bei der Zerlegung des Salzes entstandene Temperaturerhöhung sogleich eine theilweise Desoxydation erleidet, zwei M. Gew. O. fahren lässt, welche sodann mit dem noch übrigen chlors. Salze sich zu einer überchlors. Verbindung vereinigen. Die chlors. Salze bleichen keine Pflanzenfarbe und fällen kein Metallsalz.

Die **Überchlorsäure** *(A. hyperchloricum)* $\dot{\ddot{C}}l = 114{,}2654 - 38{,}74$ Cl + 61,26 O. heisst auch **oxydirte, oxygenirte Chlorsäure** *(A. chloricum oxygenatum)*, oder **Chlorsäure** *(A. chloricum)*,

und wurde von dem Grafen von **Stadion** i. J. 1814 entdeckt. Nach ihrem Entdecker wird geschmolzenes chlors. Kali in einer Retorte mittelst seinem 3½ bis 4fachen Gew. conc. Schwefels. mit Hülfe gelinder Wärme (nicht über + 60°) in überchlors. Kali unter Entwicklung von chlorigs. Gas umgewandelt, dieses von dem sauren, schwefels. Kali gereinigte Salz sodann mit seinem gleichen Gew. Schwefels., welche vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt wurde, bei gelinder Wärme destillirt, das Destillat durch Barytwasser von Schwefels., durch Silberoxyd von Salzs. gereinigt und durch Abdampfen concentrirt. Nach **Serullas** erhält man durch gelindes Erhitzen des chlors. Kali auf eine leichte und weniger gefährliche Weise überchlors. Kali, welches sodann auf obige Weise durch Schwefels. oder durch Kieselflusswasserstoffs. ähnlich der Chlors., zerlegt werden kann. Man erhält aber diese Säure am leichtesten durch Destillation der Chlors. — Die *Ueberchlorsäure* ist im concentrirtesten Zustande eine geruchlose, schwach rauchende, wasserklare Flüssigkeit von 1,65 spec. Gew. und angenehm saurem Geschmack, welche Lackmus röthet, aber nicht bleicht und sehr begierig Wasser anzieht. Wird sie mit ihrem 4—5fachen Vol. conc. Schwefels. in einem Destillirapparate vorsichtig erhitzt, so bildet sie eine weisse, krystallinische, mit vierseitigen Säulen gemengte Masse, welche

Digitized by Google

an der Luft stark raucht und zerfliesst und in tropfbarem Wasser ein Zischen verursacht. Bei 200° siedet sie und lässt sich destilliren. Sie wird weder durch Licht, noch durch Salzs., noch durch Hydrothions. zersetzt. Durch organische Substanzen wird sie aber leicht desoxydirt, besonders bei erhöhter T. (Papier in den Dampf der kochenden Säure gebracht, entzündet sich sogleich.) Sie ist, wie es scheint, die festeste Verbindung von Chlor mit O. und eine sehr starke Säure, indem sie eine sehr grosse V. zu den Basen hat, mit welchen sie *überchlors. Salze* bildet; wovon das überchlors. Kali und Ammoniak schwerlöslich, die andern aber leichtlöslich in Wasser und an der Luft zerfliesslich sind. Durch die Hitze werden sie etwas schwerer als die chlors. Salze in O. und Chlormetalle zersetzt, mit brennbaren Körpern verpuffen sie oft schwächer als Salpeter, weil sie schwerschmelzbar sind, und durch Schwefels., Salzs. werden sie bei gewöhnlicher T. nicht verändert. Weder die Säure, noch eine ihrer Verbindungen hat eine medizinische oder pharmaceutische Anwendung; da aber das Natron mit dieser Säure ein leicht lösliches Salz liefert, während das überchlors. Kali schwerlöslich ist, so könnte sie zur Ausmittlung und Scheidung dieser beiden Alkalien verwendet werden.

Salzsäure *(A. muriaticum)*, $ClH = 45{,}5132 - 97{,}26\,Cl + 2{,}74\,H$.

209. Mit II. verbindet sich das Chlor in einem einzigen Verhältnisse und zwar unmittelbar. Wenn man nemlich ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Chlorgas und Hydrogengas (im Dunkeln oder bei Feuerlicht bereitet) dem Tageslicht aussetzt, so vereinigen sich diese beiden Stoffe allmälig zu einem ungefärbten Gase, welches sogleich vom Wasser absorbirt wird; wird es aber in einem ungefärbten (nicht rothen, gelben oder grünen) Glasballon dem unmittelbaren Einfluss der Sonnenstrahlen (besonders den violetten) ausgesetzt, so verbrennt es plötzlich mit Knall. Das Product dieser chemischen Vereinigung ist die *Salzs.*, welche im wasserhaltigen Zustande schon sehr lange bekannt ist, wahrscheinlich von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert entdeckt, von Glauber aber i. J. 1652 zuerst aus dem Kochsalz mittelst Schwefels. dargestellt wurde. Im reinen, gasförmigen Zustande kennt man sie erst seit dem Jahre 1774, in welchem Priestley sie bereitet hat. Durch Davy wurde ihre Zusam-

Digitized by Google

mensetzung i. J. 1810 bekannt. Sie heisst auch *Kochsalzs.*, *Chlorwasserstoffs.*, *Hydrochlors.*, *Hydralogen*, *Salzgeist*, *A. muriaticum*, *A. hydrochloricum*, *Spiritus Salis*, und findet sich frei in den Dämpfen thätiger Vulkane und in vulkanischem Mineralwasser, ebenso im Magen der Menschen und Thiere; mit Basen vereiniget aber in allen drei Naturreichen sehr häufig. Sie erzeugt sich durch Zerlegung aller Hydrogenverbindungen mittelst Chlor, oft schon bei gewöhnlicher T. im Momente der unmittelbaren Berührung jener Verbindungen mit demselben, oft unter Einwirkung des Lichtes, der Wärme, der Elektricität und der Verwandtschaftskräfte ponderabler Stoffe. Die Bildung der Salzs. kommt ferner sehr oft durch das Zusammentreffen ihrer Bestandtheile im Entstehungsmomente zu Stande.

210. Das *salzs. Gas*, *Gas acidum muriaticum*, erhält man, wenn man verknistertes Kochsalz (Natriumchlorid) im gewöhnlichen Gasentwicklungsapparate mit dem gleichen Gewichte conc. Schwefels. übergiesst, und das entwickelte Gas durch gelinde Wärme in ein in der pneumatischen Quecksilberwanne umgestürztes, mit Quecksilber gefülltes Gefäss treibt, wo es sodann mittelst Chlorcalcium entwässert werden kann.

Hiebei wird das Chlornatrium durch Wasserzersetzung in Natron umgewandelt, indem die Verwandtschaft der Schwefels. zum Natron diese Zersetzung veranlasst, trifft das H. des Wassers mit dem durch das O. desselben von dem Natrium getrennten Chlor zusammen und durch ihre sogleich stattfindende Vereinigung entsteht Salzs., welche in Gasform in die Vorlage übergeht, während säuerliches schwefels. Natron mit unzerlegtem Kochsalz zurückbleibt.

Die *reine wasserleere Salzs.* ist ein farbloses, in Berührung mit atm. Luft einen weissen Rauch (fein zertheilte, schwebende, wässrige Salzs.) bildendes, coërcibles Gas (indem es durch den Druck von 40 Atm. bei + 10° liquid wird und eine farblose, das Licht stärker als Wasser brechende, sehr flüchtige Flüssigkeit bildet), welches einen scharfen, erstickend sauren Geruch, ein spec. Gew. von 1,25456, also eine über 600mal grössere Leichtig-

Digitized by Google

keit als Wasser hat (ein Liter wiegt bei 28″ B. 0° C. 1,62977 Gramme), das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält, und zum Athmen untauglich ist. Es ist ohne Mitwirkung der V. eines ponderablen Stoffes zum Chlor oder H. durch den elekt. Funken nur sehr schwer und bloss theilweise trennbar; mit O. detonirt es durch denselben sogleich zu Wassergas und Chlorgas. Durch Kohle wird es selbst bei der strengsten Hitze nicht zerlegt; jene Metalle aber, welche das Wasser vermöge ihrer V. zum O. zerlegen, zersetzen auch das salzs. Gas, indem sie Chlormetalle bilden und das H. ausscheiden. Mehrere Metalloxyde trennen diese Verbindung durch doppelte Wahlverwandtschaft, Metallchloride und Wasser bildend, wie das Silberoxyd, Bleioxyd, und ihre Salze; stark basische, reine Oxyde, wie wasserfreie, reine Baryterde, vollbringen diese wechselseitige Zerlegung mit Feuererscheinung.

211. Das salzs. Gas hat sehr starke V. zum Wasser, verbindet sich mit demselben in grosser Menge (1 Vol. W. bei gewöhnlicher T. mit bis 480 Vol. salzs. Gas) mit Wärmeentwicklung und sehr schnell, so, dass sich ein mit diesem Gase gefülltes und unter Wasser geöffnetes Gefäss eben so rasch mit Wasser füllt, als wenn es luftleer gewesen wäre. Das mit diesem Gase gesättigte Wasser heisst sodann *concentrirte Salzs.* Man bereitet die *wässrige rauchende oder concentrirte Salzs. (A. muriaticum concentratum, Spiritus salis fumans)* am zweckmässigsten, wenn man 1 M. Gew. verknistertes Kochsalz = 73,3 in einer tubulirten geräumigen Glasretorte durch das Sicherheitsrohr mit kleinen Parthien von 1½ M. Gew. conc. Schwefels. = 91,8 allmälig übergiesst. Die Retorte befindet sich dabei auf der Sandcapelle und ist mit einer tubulirten leeren Vorlage, und diese mittelst eines ungleichschenklichen Verbindungsrohres mit einer bis zur Hälfte mit dest. Wasser gefüllten, kalt gehaltenen Flasche verbunden. Der Apparat ist mit einem Kitte aus Mandelkleie u. s. w. luftdicht lutirt. Nachdem alle Schwefels. in die Retorte eingetragen ist, wird anfangs gelindes, dann allmälig stärkeres Feuer gegeben, bis bei

Digitized by Google

einer, bis zum Schmelzen des Retorteninhaltes, gesteigerten Hitze kein Gas mehr entwickelt wird. Das entbundene Gas setzt alle zufälligen Verunreinigungen in der Vorlage ab, wo sich zugleich auch die zu Ende der Operation etwas unrein überdestillirende liquide Säure sammelt, geht durch das, nur etwas unter die Oberfläche des Wassers tauchende, Woulfe'sche Rohr in die Flasche über und wird hier mit einem eigenen, klingenden Geräusche, nachdem die atm. Luft ausgetrieben ist, von Wasser verschluckt, wodurch dieses so warm wird, dass die Flasche eingekühlt seyn muss, wenn man eine concentrirte Säure erhalten will. Wird kein Gas mehr absorbirt, was man aus dem Zerplatzen der Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit erkennt, so wird die Flasche gewechselt.

Diese Bereitungsart weicht von der Vorschrift der öst. Pharm. ab, welche 4 Pf. Kochsalz mit 3 Pf. conc. Schwefels. übergiessen, in den gewöhnlichen Woulfe'schen Flaschen zwei und ein halbes Pf. Wasser vertheilen und die erhaltene Säure, wegen gewöhnlicher Verunreinigung mit Schwefels. über zwei Unzen Kochsalz durch behutsame Destillation rectificiren lässt. Durch obiges Verfahren wird nicht allein diesem Übelstande gesteuert, sondern zugleich auch bei dem angegebenen Verhältniss des Gemisches alles Kochsalz zerlegt, während bei einem geringeren Verhältniss der Schwefels. eine beträchtliche Menge Kochsalz, trotz der sauren Beschaffenheit des Rückstandes, unzersetzt bleibt. Es wird daher durch jene Darstellungsweise auf einmal mehr Säure gewonnen, Kochsalz, Schwefels., Zeit und Brennmaterial gespart, zugleich ein reineres Präparat erzielt, dessen spec. Gew. von 1,200 (nach der Vorschrift) durch das gehörige Einkühlen der Flasche ohne Schwierigkeit ebenfalls erreicht wird. Der Rückstand in der Retorte wird zur Bereitung des Glaubersalzes verwendet. — Da die etwas kostbare Glasretorte gewöhnlich zu Grunde geht, so verwendet man im Grossen gläserne runde Flaschen oder steinerne Krüge, deren Öffnung mit einem Pfropfe von Speckstein, durch welchen das Sicherheits- und Gasableitungsrohr durchgehen, verschlossen, und mit einem Kitte aus Thon und Leinölfirniss lutirt ist. — Bei der Verbindung der Vorlage mit der Flasche kann man das eine in der ersteren befindliche Ende des Woulfe'schen Rohres mit etwas Platindraht, welcher durch spiralförmige Windungen dasselbe gleichsam verlängert, umgeben, damit die liquide Säure mit dem

Digitized by Google

Gase nicht in die Flasche hinübergeführt werde, sondern, an der Mündung des Rohres angelangt, verdichtet werde und tropfenweise wieder in die Vorlage zurückfalle.

212. Die *reine conc. Salzs.* ist eine farblose, in Berührung mit der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche einen stechend sauren Geruch, einen sehr sauren, schwach ätzenden Geschmack, ein spec. Gew. von 1,2109, wenn die Operation gut geleitet und das Wasser beständig bei 0° erhalten worden war, ein spec. Gew. von 1,192 oder 0,383 Proc. Säure hat, wenn das Wasser bei der gewöhnlichen T. der Luft damit gesättiget worden ist. Die vollkommen gesättigte Säure kocht bei jeder T. über derjenigen, bei der sie gesättiget wurde, eine Säure von 1,19 spec. Gew. siedet in Destillirgefässen bei + 60° und ihr Siedepunct steigt durch Verlust an Gas allmälig bis auf 110°, wo die noch übrige Säure, nun von 1,094 spec. Gew., unverändert überdestillirt. Die conc. Säure erstarrt bei sehr tiefen Kältegraden zu einer butterähnlichen Masse. Die rauchende Salzs. schwärzt organische Substanzen und zerstört sie, wie die Schwefelsäure, doch beschränkt sich ihre schädliche Wirkung mehr auf Pflanzenstoffe, den thierischen Materien ist sie weniger gefährlich. Sie ist daher nicht selten von den zum Schliessen des Apparates verwendeten organischen Substanzen gelb gefärbt.

Bei der im Handel vorkommenden Säure rührt diese Farbe überdiess von Verunreinigung mit Eisen, bisweilen mit Chlor her, oder eine solche Säure setzt Selen ab. Sie ist dann entweder als Nebenproduct bei andern Operationen (Sodafabrication) gewonnen worden, oder man hat das aus unreinen Materialien entwickelte Gas sogleich in Wasser geleitet, ohne es vorher in der leeren Vorlage sich reinigen zu lassen. Die gewöhnlichste Verunreinigung ist aber Schwefels., welche im verdünnten Zustande der Säure durch salzs. Barytlösung ausgemittelt wird. Sie kann durch wiederholte Destillation von allen diesen Beimischungen gereiniget werden.

213. Die conc. Salzs. mischt sich mit jedem Verhältnisse Wasser. Eine durch Vermischen von einem Pf. conc. Säure von 1,200 spec. Gew. und zwei Pf. dest. Wasser bereitete *verdünnte Salzsäure* ist das *A. muriaticum dilutum* oder der

Digitized by Google

Spiritus Salis acidus der öst. Pharm., eine wasserklare, nicht rauchende Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch, von 1,070 spec. Gew., welche, wie jede sehr verdünnte Salzs. durch Kochen bis zu einem spec. Gew. von 1,094 wieder concentrirt werden kann, dann aber unverändert überdestillirt. — Die Salzsäure ist ein geschätztes Arzneimittel, wird zur Bereitung vieler pharmaceutischer Präparate verwendet, ist überhaupt von grosser Brauchbarkeit in den Künsten und Gewerben und dem Chemiker ein unentbehrliches Reagens. — Eine Vergiftung mit dieser Säure, welche zufällig vorkommen kann, wird man an der Röthe des Mundes, des Schlundes und Magens, der Ausschwitzung von venösem Blute in einigen Theilen, den Schorfen und durchbohrten Stellen desselben, an der Abwesenheit einer gelben Färbung oder an der Gegenwart einer nur schwachen gelblichen Farbe der, mit der Säure in Berührung gewesenen, Theile, an der Wirkung des Mageninhaltes auf Lackmus, an dem, durch die Neutralisation desselben mit salzsäurefreiem Kali und durch das Fällen der nach längerem Kochen erhaltenen und filtrirten Salzlösung mit salpeters. Silberlösung, entstandenen *reichlichen*, käsigen, weissen, in Ätzammoniak löslichen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag erkennen; es kann aber auch die salzs. Kalilösung durch Abdampfen zur Trockne gebracht und dann mit Manganhyperoxyd und Schwefels. behandelt werden, wo das sich entwickelnde Chlor leicht zu erkennen seyn wird. Indessen muss man nie vergessen, dass der Magensaft selbst salzsäurehaltig ist. — Reine Magnesia und Seifenwasser dürften auch hier die passendsten Antidota seyn.

214. Das Königswasser, Goldscheidewasser *(Aqua regia s. regis, A. nitro-muriatica)*,

welches schon Geber im 8ten Jahrh. gekannt hat, bildet sich beim Vermischen von Salzs. mit Salpeters., beim Auflösen von salpeters. Salzen in Salzs., oder von salzs. Salzen in Salpeters., wird aber am besten durch Vermischen

Digitized by Google

von 2 Th. Salzs. mit 1 Th. Salpeters. bereitet. Hierbei wird die farblose Flüssigkeit sogleich gelb, nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch nach Chlor und salpetriger Säure an, färbt sich aber beim Erhitzen braunroth und entwickelt Chlor und salpetrigsaure Dämpfe in reichlicher Menge. Es hat also durch Wasserbildung sowol eine Zerlegung der Salzs., als der Salpeters. Statt gefunden, wodurch erstere zum Theil in Chlor, letztere zum Theil in salpetrige Säure umgewandelt wurde, so dass diese Flüssigkeit aus Chlor, salpetriger Säure, Salzs. und Salpeters. besteht. Das Königswasser wird allgemein zur Auflösung des Goldes, Platins und der Schwefelmetalle, und zur Säuerung des Schwefels benutzt.

215. Mit den Basen bildet die Salzsäure die *salzs.* oder *hydrochlors. Salze, Muriates s. Hydrochlorates,* welche in Wasser mit Ausnahme einiger basischer und zum Theil auch in Alkohol löslich sind, durch Krystallisation und in der Hitze meistens in Chlormetalle und Wasser zerfallen und aufgelöst mit salpeters. Silberlösung einen weissen käsigen, am Lichte sich schwärzenden (Silberchlorid), mit salpeters. Quecksilberoxydullösung einen weissen, flockigen, in Kalilösung schwarz werdenden Niederschlag (Quecksilberchlorur) liefern. Die salzs. Alkalien und Erden werden durch Schwefels. und Salpeters. auf die bereits erwähnte Weise zersetzt. Die salzs. schweren Metalloxyde werden nur selten durch Oxygensäuren zerlegt.

216. Das salzs. Ammoniak, der Salmiak, *Murias Ammoniae, Hydrochloras Ammoniae, Ammonium muriaticum, Sal ammoniacus* — Chlorammonium (Metall), *Chloretum Ammonii,* nach Berzelius — $\dot{N}H^3\dot{C}l\dot{H} = 66{,}9603 - 0{,}32\dot{N}H^3 + 0{,}68\dot{C}l\dot{H}$

kommt in der Nähe von Vulkanen, bei brennenden Steinkohlenlagern, in dem Russe mancher brennender Torfarten u. s. w., in verschiedenen Ländern von Europa, Asien und Afrika als Naturproduct vor, und insbesondere in dem Lande der Kalmucken in so grosser Menge und so rein, dasses sogleich als Handelswaare nach Sibirien und Russland verführt werden kann. Man hat es auch im Harne

Digitized by Google

der Thiere und Menschen gefunden. — Der Salmiak war schon den alten Ägyptiern bekannt, seine Zusammensetzung wurde aber erst durch Boyle entdeckt. Er wurde bis zur Mitte des vorigen Jahrh. ausschliesslich aus Ägypten bezogen, wo er durch Sublimation des gesammelten Russes von verbranntem Kameelmist gewonnen wird. Seit dem Jahre 1759, in welchem die erste Salmiakfabrik in Europa durch die Gebrüder Gravenhorst in Braunschweig errichtet wurde, wird er in Deutschland und andern Ländern in grosser Menge erzeugt. Man verwendet dazu das, durch trockene Destillation von Steinkohlen oder thierischen Theilen (Knochen, Hörnern, Hautabfällen u. s. f.) oder gefaultem Harne erhaltene, unreine, empyreumatische kohlens. Ammoniak, welches man entweder durch Neutralisation mit Salzs. oder durch wechselseitige Zerlegung mittelst salzs. Kalk, salzs. Bittererde (der Mutterlauge einiger Salzsiedereien), in Salmiak sogleich umwandelt, der sodann durch wiederholte Krystallisation noch gereiniget werden muss; oder das man, durch Neutralisation mit Schwefels. oder durch wechselseitige Zersetzung mittelst Eisenvitriol, schwefels. Kalk [womit man ihn zusammenrührt und digerirt, oder wodurch man ihn fiiltrirt (durch gepulverten Gips)] zuerst in schwefels. Ammoniak verwandelt, aus welchem sodann durch Zersetzung des Filtrats mit Kochsalz Salmiak gebildet wird, der zum Theil durch Krystallisation vollends, aber durch Sublimation der scharf getrockneten Krystalle in thönernen Kesseln mit gusseisernen Helmen von dem Glaubersalze geschieden wird, oder der sammt dem schwefels. Natron bis zur Trockne abgedampft und dann durch Sublimation in Glaskolben von demselben getrennt wird. — Man verbrennt wol auch hie und da Torfarten oder ein Gemenge aus Steinkohlen, thierischen Theilen, Kochsalz und Thon in eigenen Öfen, sammelt den erzeugten Russ und erhält durch Sublimation desselben Salmiak.

Das aus dem Kochsalze durch den Thon (kiesels. Thonerde) ausgeschiedene salzs. Gas trifft hier mit dem durch unvollkom-

Digitized by Google

mene Verbrennung der Steinkohlen und thierischen Materien gebildeten kohlens. und blaus. Ammoniak zusammen, zerlegt diese Salze und setzt sich als Salmiak mit den übrigen sublimirbaren Erzeugnissen der unvollkommenen Verbrennung in den Schornsteinen an. So wie sich hier salzs. Gas mit luftförmigem kohlens. Ammoniak auf der Stelle vereinigt, eben so verdichten sich reines Ammoniakgas und salzs. Gas immer im Momente des Zusammentreffens zu Salmiak.

217. *Das salzs. Ammoniak* kommt im Handel gewöhnlich in Form von weissen, hohlen, durchscheinenden Scheiben vor, welche in der Mitte ein Loch und ein dichtes, etwas zähes (ist schwer zu pulvern), faseriges Gefüge haben (sublimirter Salmiak), seltener in Flocken krystallisirt, in Zuckerhutform oder in Brote zusammengepresst und getrocknet (Braunschweiger Salmiak). Es ist geruchlos, hat einen stechend salzigen, urinösen, scharfen Geschmack, ein spec. Gew. von 1,42, wird nur in sehr feuchter Luft etwas feucht, löst sich in 2,72 Th. kaltem, mit beträchtlicher Kälteerregung (sieh Frostmischungen) und in gleichen Th. kochenden Wassers auf, krystallisirt beim langsamen Erkalten einer gesättigten heissen Lösung in regelmässigen Octaëdern und langen, vierseitigen Pyramiden, deren Kernform nach Marx das Trapezoëder ist, schiesst aber gewöhnlich in federartigen Krystallen an, welche unter dem Nahmen *flores salis ammoniaci* bekannt sind. In absolutem Alkohol ist es sehr wenig löslich (100 Alk. 2,8 Salm.), leichter in wässrigem. In der Hitze ist es ohne Schmelzung und Zersetzung flüchtig und setzt sich daher an kältere Körper unverändert an; auf glühende Kohlen gestreut, theilt es der Flamme eine blaugrüne Farbe mit. Mit oxydirten Salzbasen zerlegt, gibt es 10,76 Proc. Wasser. Kalium, Zink, Eisen entbinden daraus Ammoniakgas und Hydrogengas. Es wird aus gleichen Raumthlen salzs. Gas und Ammoniakgas gebildet, die sich unter Wärmeentwicklung zu Salmiak verdichten. Durch eine kräftige Volta'sche Säule im Beiseyn von metallischem Quecksilber zersetzt, erhält man im Kreise der Berührungsel. eine Amalgam ähnliche Verbindung, welche das *Hydrure-*

Digitized by Google

tum ammoniacale Mercurii, nach **Berzelius** aber ein Amalgam des metall. Radicals von Ammoniak ist, und ausser dem Wirkungskreise der Säule in Ammoniak, Quecksilber und Hydrogengas zerfällt.

218. Der *käufliche Salmiak* ist öfters mit brenzlichem Öle verunreiniget, dadurch schmutzig gelb oder schwärzlich und übelriechend, der sublimirte enthält nicht selten Chloreisen (von den eisernen Helmen), der krystallisirte ist manchmal salzs. oder schwefels. Natron haltig (indem er nicht durch Sublimation davon gereiniget worden ist), beide können mit schwefels. Ammoniak verunreiniget seyn und hydrobroms. Ammoniak enthalten.

Der Galläpfelaufguss zeiget die Gegenwart des Eisens an, der Rückstand bei der Verflüchtigung des Salzes deutet auf andere nicht flüchtige Salze, welche sodann durch ihre Reagentien ausgemittelt werden, der mit salzs. Barytlösung aus einer Lösung von bereits sublimirtem Salmiak erhaltene Niederschlag auf schwefels. Ammoniak hin. Die Hydrobroms. entdeckt Chlor, welches die Lösung gelb und Äther, welcher sich mit der mit Chlor versetzten Flüssigkeit braun färbt.

Da das salzs. Ammoniak selbst beim Kochen mit Wasser nach **Pfaff** zersetzt wird und Ammoniak entwickelt, so soll der Salmiak immer auf sein neutrales oder saures Verhalten untersucht werden, und da der käufliche Salmiak selten ganz rein ist, so muss er zum Arzneigebrauche stets gereiniget werden. Man löst daher eine beliebige Menge davon in der hinlänglichen Menge dest. Wassers auf, filtrirt die Lösung, dampft sie in einem gläsernen oder porcellanenen Gefässe bis zum Krystallisationspunct ab, und wiederholt diese Operation so lange, als noch Krystalle gebildet werden. Dieser *gereinigte Salmiak* wird dann als *Murias Ammoniae purus, Sal ammoniacus depuratus* in den Apotheken vorräthig gehalten; indem derselbe sowol äusserlich als innerlich angewendet wird und in vielen Krankheiten von ausgezeichnetem Nutzen ist.

Dabei ist aber auf seine leichte Zersetzbarkeit Rücksicht zu nehmen und nicht zu vergessen, dass er nicht allein durch alle

Digitized by Google

fixen Alkalien und Metalloxyde durch die stärkere Schwefels., Salpeters. und ihre Salze (siehe salpeters. Ammoniak), sondern auch durch aus schwächeren Säuren, wie Essigs., Weins. u. dgl. und fixen Alkalien bestehende Salze zersetzt wird. Sein innerlicher Gebrauch hat oft wegen des widrigen Geschmacks desselben Schwierigkeiten, Lakrizenholz, oder der daraus bereitete Saft verstecken ihn am besten. Der Salmiak wird auch im gemeinen Leben zu vielen Zwecken benützt, und würde bei manchem Gewerbe (Löthen, Verzinnen) schwer entbehrt werden können.

Das Chlor vereiniget sich mit Stickstoff in einem einzigen Verhältnisse und zwar, wenn beide Stoffe im Entstehungszustande zusammentreffen. Man erhält den *Chlorstickstoff* = NCl^3 gewöhnlich, wenn man Chlorgas in eine wässrige Lösung eines Ammoniaksalzes (Salmiak u. s. w.) leitet, als eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser, sehr flüchtig ist und bei der geringsten Veranlassung mit grossem Knalle unter Feuererscheinung zu Chlorgas und Stickgas ausserordentlich heftig explodirt, wodurch er einer der gefährlichsten Körper ist, der auch seinem Entdecker Dulong und dem berühmten Forscher Davy nicht geringe Verletzungen verursacht hat. — Das *Chlor* hat zum *Kohlenstoff* nur sehr geringe V. In wasserfreiem Chlorgase wird eine gut und frisch ausgeglühte Kohle bei keiner T., selbst nicht durch den Children'schen Apparat, wodurch die intensivste Hitze hervorgebracht werden kann, verändert, woraus zugleich ersichtlich ist, dass das trockene Chlor keine oxygenhältige Säure, sondern ein einfacher Körper ist, der sich nach Faraday unter besonderen Umständen dennoch mit dem Kohlenstoff in 3 Verhältnissen vereinigen lässt und zwar zu $C\overline{Cl}^3$ — $C\overline{Cl}^2$ und $C\overline{Cl}$, welche sämmtlich ätherartige Flüssigkeiten sind, und von Faraday, letzteres von Julin, entdeckt und untersucht wurden. Chlorgas und Kohlenoxydgas condensiren sich im Sonnenlichte zu einem sauren farblosen Gase, dem *Phosgengas*, *Chlorkohlenoxydgas* = $C\overline{Cl}$ von John Davy entdeckt. — Liebig fand vor Kurzem, dass sich bei anhaltender Einwirkung von trocknem Chlorgas auf absoluten Alkohol eine Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und O. bildet, die er *Chloral* nannte. — Bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf brenzlichen Essiggeist, erhält man eine Verbindung von *Chlorkohlenstoff* mit *Chlorwasserstoff*. — Es ist schon erwähnt worden, dass das Chlor mit dem ölbildenden Gas zu einer ätherartigen Flüssigkeit sich condensirt, welche den Namen *Chloräther* führt. — Serullas hat durch Destillation des gelben ölartigen Chlorcyan's mit Chlorcalcium und fein gepulvertem kohlens. Kalk ein Destillat erhalten, welches rectificirt, eine farblose ölartige Flüssigkeit darstellt, die auf Papier einen bald verschwindenden Fettfleck

Digitized by Google

macht und eine Verbindung von *Kohlenstoff* und *Chlor* seyn soll. — Das *Chlor* verbindet sich auch mit dem *Cyan* und man kennt durch Gay-Lussac und Serullas zwei bestimmte Verbindungen, wovon die eine bei gewöhnlicher T. ein leicht coercibles Gas = CyCl, die andere ein fester Körper ebenfalls = CyCl ist, und mehrere theils tropfbar flüssige, theils starre Verbindungen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung aber noch wenig oder gar nicht bekannt sind. — Das Bor im lockeren Zustande entzündet sich von selbst im Chlorgase, das dichte mit Hülfe künstlicher Wärme. Das Product der Verbrennung, das *Chlorbor*, ist ein farbloses Gas, welches sich mit Ammoniakgas zu einem salzartigen flüchtigen Körper verdichtet und in Wasser in Salzs. und Bors. zerfällt, daher = BCl^3 ist. — Der Phosphor und das Phosphorwasserstoffgas verbrennen im Chlorgase durch Selbstentzündung mit blasser Flamme und Funkensprühen. *Phosphorsuperchlorid* = PCl^5 bildet sich, wenn überschüssiges trocknes Chlorgas mit trocknem Phosphor in Berührung kommt, und setzt sich als ein schneeweisses, leicht entzündliches, sehr flüchtiges Pulver an den Wänden des Gefässes an; *Phosphorsuperchlorür* = PCl^3 ist eine wasserhelle, dünnflüssige, rauchende, eigenthümlich riechende, leicht entzündliche, tropfbare Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht, welche man erhält, wenn man trocknes Chlorgas langsam in eine erwärmte Retorte (in welcher der Phosphor damit verbrennt) mit einer erkälteten Vorlage (in welche die Verbindung überdestillirt) leitet, oder wenn man Phosphordampf über erhitztes Calomel (Quecksilberchlorür) leitet. Das *Phosphorchlorür* erhält man, wenn man in der vorhergehenden Verbindung Phosphor bis zur vollkommenen Sättigung auflöst. Es ist eine der vorigen ähnliche Flüssigkeit. Damit befeuchtetes Papier entzündet sich von selbst. Diese Verbindungen werden sämmtlich durch Wasser unter Erhitzung zerlegt, es bildet sich bei dem ersten Salzs. und Phosphors., beim zweiten Salzs. und phosphorige Säure und beim dritten Salzs., phosphorige Säure und etwas chlorhaltiger Phosphor, welcher völlig farblos und im geschmolzenen Zustande wasserklar ist. — Der *Chlorschwefel* erzeugt sich beim Zusammentreffen von trocknem Chlorgas mit trocknen Schwefelblumen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, beim Erhitzen von Quecksilbersublimat (Chlorquecksilber) mit Schwefel in Destillirgefässen oder bei der Destillation von Chlorzinn mit $^1/_3$ Th. Schwefel. Es scheint aber *zwei* bestimmte Verbindungen dieser Stoffe zu geben, *eine destillirbare* = SCl und *eine aus dieser durch Sättigung mit Chlorgas entstehende*, welche nach Rose = SCl^3 wäre. Beide Verbindungen sind liquid, schwerer als Wasser von 1,6 spec. Gew., rauchen an der Luft, geben einen widerlichen Geruch nach See-

Digitized by Google

kräutern oder Chlor, und lösen, mit Schwefel digerirt, eine beträchtliche Menge davon auf, so dass das spec. Gew. 1,7 wird, beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Schwefel in schönen Formen heraus. Auch der Phosphor ist darin löslich. In Wasser werden sie zerlegt; es bildet sich Salzs. und unterschweflige Säure, welche in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. — Das Chlor verbindet sich mit Jod unmittelbar zu einer festen, gelben, mit Chlor gesättigten, oder braunen, flüssigen, überschüssiges Jod enthaltenden Verbindung. Das *Chlorjod* = JCl erhält man aber, wenn 1 Th. Jod mit 4 Th. chlors. Kali destillirt werden, als eine *gelbe* oder röthliche *ölartige Flüssigkeit*, welche in Wasser ohne Zersetzung sich auflöst und durch Äther unverändert ausgezogen wird. Die *starre gelbe* Verbindung zerfällt im Wasser in Salzs., Jods. und Jod, und muss mithin weniger Chlor enthalten als Serullas's Formel = JCl^5 angibt, nach welcher sie sich gänzlich in Salzs. und Jods. umwandeln müsste. — Mit den Metallen vereiniget sich das Chlor unmittelbar und oft mit Feuererscheinung; es scheidet aus mehren Metalloxyden das O. aus und verbindet sich auch sehr häufig bei der Zerlegung salzs. Metalloxyde durch doppelte Wahlverwandtschaft mit denselben zu *Chlormetallen*. Die Metallchloride sind theils flüssig, theils fest und den Salzen sehr ähnlich. Einige sind schon bei gewöhnlicher T. flüchtig, einige werden durch die Hitze zersetzt, die meisten sind aber feuerbeständig oder werden nur in der Glühhitze ohne chem. Veränderung verflüchtiget. Durch Wasserdämpfe werden sie in der Glühhitze gewöhnlich in gasförmige Salzs. und in zurückbleibende Metalloxyde umgestaltet und durch Auflösen in Wasser wandeln sie sich fast immer in salzs. Metalloxyde um. Nach Berzelius sind diese Lösungen wässerige Chlormetalle, die salzsauren Salze wasserhaltende Chlormetalle und die Chlormetalle selbst Halloidsalze.

Brom, Br = 48,9153.

219. Das *Brom*, auch *Murid*, *Murine* genannt, wurde im J. 1826 von Balard entdeckt, und zwar in der Mutterlauge der Salzsiederei zu Montpellier. Es findet sich aber auch als hydrobroms. Magnesia im Meerwasser, besonders in dem des todten Meeres; in vielen in demselben lebenden niedrigen Pflanzen- und Thiergattungen, und in fast allen Salzquellen des Continents, vorzüglich Teutschlands, reichlich namentlich in der Salzsoole bei Kreuznach (in 150 Pf. Mutterlauge bei 60 Gramme Brom), wor-

Digitized by Google

aus es daher auch mit Vortheil bereitet wird. Es kommt ferner fast in jedem Steinsalz als Natriumbromür und Brommagnium vor, und wurde auch in einigen Zinkerzen gefunden.

Man bereitet das Brom nach Balard aus der Mutterlauge der Soolen oder des Meerwassers, wo es sich als Hydrobroms. grösstentheils mit Bittererde vereinigt findet, wenn man in dieselbe so lange Chlorgas leitet, so lange sie dadurch gefärbt wird (aber nicht zu lange, sonst verbindet sich das überschüssige Chlor mit dem Brom). Die gelbbraune Flüssigkeit wird sodann mit Äther geschüttelt und dieses Verfahren so lange wiederholt, als die neue Äthermenge sich braun färbt. Der bromhaltige Äther wird so schnell als möglich (wegen der sonst stattfindenden Bildung von Bromkohlenstoff) mit Ätzkalilösung versetzt und so lange geschüttelt, bis er wasserklar ist. Das hiebei entstandene Bromkalium und broms. Kali scheidet man sodann von dem Äther, dampft sie ab und glüht die trockne Masse aus. Diese mit $^1/_3$ Braunstein gemengt, das Gemenge mit dem gleichen Gewichte, vorher mit der Hälfte Wasser verdünnter, Schwefels. vermischt und aus einer langhalsigen Retorte in eine mit kaltem Wasser zum Theil gefüllte und durch Eis oder Schnee beständig kalt erhaltene Vorlage bei sehr gelinder Wärme destillirt, liefert das Brom. Man kann aber das aus der Mutterlauge durch Chlor ausgeschiedene Brom sogleich abdestilliren, ohne es vorher durch Äther auszuziehen, nur muss man das Jod früher durch eine Kupferoxydlösung herausfällen. — Desfosses digerirt die Mutterlauge mit $^1/_6$ vorher zu Brei gelöschten Kalk und verdampft das hydrobroms. kalkhaltige Filtrat, unter mehrmaliger Abscheidung der herausfallenden fremden Salze, bis auf $^1/_{10}$, destillirt von diesem Rückstand mit Zusatz von Salzs. und Braunstein das Brom ab und unterbricht die Operation sogleich, wie das Gemische zum Kochen kömmt. — Herrmann setzt der Mutterlauge etwas Schwefels. zu, destillirt die dadurch allein ausgeschiedene Salzs. ab (die hydrobroms. Salze werden erst beim Zusatze von mehr Schwefels. zerlegt), scheidet die schwefels. Salze von der Flüssigkeit durch Krystallisation und destillirt diese mit Schwefels. und Braunstein. — Die Mutterlauge der Kreuznacher Soole wird nach Löwig bis auf $^1/_3$ abgedampft, durch Krystallisation werden die fremden Salze möglichst entfernt, und der flüssige Rückstand liefert mit der nöthigen Menge Schwefels. oder Salzs. und Braunstein gemischt, durch Destillation Brom. — Aus dem bei allen diesen Operationen häufig entstehenden Chlorbrom erhält man das Brom, wenn man die über dem Brom in der Vorlage befindliche Flüssigkeit mit Baryterdehydrat sättiget, auf

Digitized by Google

Trockne abdampft, die Salzmasse (zur Verwandlung des broms. Barytes in Brombaryum) glüht, nachher in absolutem Alkohol löst, wobei das Chlorbaryum zurückbleibt, und das Baryumbromür mit Braunstein und Schwefels. destillirt. Serullas hat dazu die völlige Sättigung mit Chlor, das Ausziehen des Chlorbroms mit Äther, die Zerlegung der ätherischen Lösung mit Wasser in Salzs. und Brom, und das Ausziehen desselben durch Kali empfohlen. — Das auf was immer für eine Art bereitete Brom muss durch nochmalige Destillation über Chlorcalcium rectificirt werden.

220. Das *Brom* ist bei gewöhnlicher T. liquid, in Masse dunkelrothbraun, fast schwarz, in dünnen Schichten hyacinthroth, hat einen höchst unangenehmen (daher Brom genannt), durchdringenden, dem der Chlors. ähnlichen Geruch, einen scharfen, schrumpfenden Geschmack, ein spec. Gewicht von 2,96, ist sehr flüchtig, verbreitet daher schon bei gewöhnlicher T. einen gelbbraunen Dampf; siedet bei 47°. Sein Dampf ist dabei roth, wie der der salpetrigen Säure, und von 5,3933 spec. G., ein Liter davon wiegt bei 28″ B. 0° 7,00639 Gramme; er leitet die El. nicht und verbrennt nicht; verlöscht die Flamme einer Kerze unter grünlichem Schein; Phosphor und mehrere Metalle verbrennen darin; er wirkt giftig; verursacht ein, dem von dem Chlorgase verursachten ähnliches, Katarrhalleiden, welches aber nach einigen Stunden wieder verschwindet und überhaupt selten einen so hohen Grad erreicht. Ein Tropfen flüssiges Brom tödtet einen Vogel sogleich. Bei einer T. von — 22 — 25° erstarrt es zu einer spröden, leicht zerreiblichen Masse von metallisch glänzender, bleigrauer Farbe und krystallinisch blättrigem Bruche, welche noch bei — 12° fest bleibt. Das liquide und feste Brom greift organische Substanzen heftig an, färbt sie gelb, später braun, zerstört schnell die Haut und erregt heftiges Brennen und Entzündung derselben. Es bleicht und entfärbt, gleich dem Chlor, gefärbte vegetabilische Materien, zerstört die Gerüche, Miasmen und Contagien auf dieselbe Weise. Nach Löwig soll es in letzterer Beziehung dem Chlor vorzuziehen seyn.

Digitized by Google

Wie das Chlor, bildet auch das *Brom* mit Wasser ein krystallisirendes *Hydrat*. Man erhält es, wenn Brom mit wenig Wasser einer T. von 0° ausgesetzt wird, in hyacinthrothen, regelmässigen Octaëdern oder in Blättchen, welche unter +15° unverändert bleiben, darüber aber in Brom und Wasser zerfallen und aus BrH^{10} bestehen. Das Brom ist aber in Wasser nur in geringer Menge löslich. Die Lösung ist orangeroth, mit einer Schichte Bromdampf bedeckt, riecht und schmeckt scharf nach Brom und gefriert bei —20° noch nicht. Durch gelindes Erwärmen entweicht alles Brom und durch längeres Aufbewahren, besonders im Lichte, verwandelt sich das *Bromwasser*, welches eben so bleicht, wie Chlorwasser, in Hydrobroms. (unter Oxygengasentwicklung).

Das Brom hat eine geringere Verw. zum O. als Chlor, so dass es sich bloss im Beiseyn eines Alkali im Momente der Entstehung mit demselben verbinden kann, und leicht wieder davon getrennt wird. Man kennt auch nur eine Verbindung beider Stoffe genau, die *Bromsäure*. Wenn man aber Brom, auf dieselbe Weise wie Chlor, auf verdünnte wässrige Alkalien einwirken lässt, so erhält man den chlorigs. Salzen ähnliche, bleichende Verbindungen, welche gewöhnlich *Bromalkalien (Oxybromures)* genannt werden, aber wahrscheinlich *bromigs. Salze* sind. Löwig erhielt ferner aus dem broms. Kali durch behutsames Erhitzen, ein schwerlösliches Salz, welches wahrscheinlich *überbroms. Kali* ist; woraus folgt, dass es auch eine *bromige Säure* und *Ueberbroms.* gibt.

Die *Broms. (A. bromicum)* $\ddot{B} = 147{,}83 - 66{,}177\ Br + 33{,}823\ O$ bildet sich, wenn concentrirte wässrige Lösungen starker oxydirter Salzbasen mit Brom in Berührung gebracht werden, ganz auf analoge Weise der Chlors. und wird eben so bereitet. Die conc. Säure hat keinen Geruch, einen rein sauren, nicht ätzenden Geschmack, röthet anfangs das Lackmus und bleicht es sodann. Beim Erhitzen bis zum Siedepunct destillirt ein Theil unverändert über, ein Theil wird aber in Brom und O. zerlegt; die mit O. nicht gesättigten Oxygens. und alle Wasserstoffs. zerlegen sie schnell. Mit Basen bildet sie die broms. Salze, welche mit den chlors. Salzen grosse Ähnlichkeit haben und eben so verpuffen, wobei sie aber Bromdampf entwickeln.

Mit H. verbindet sich das Brom und bildet damit die sehr starke Hydrobroms. *(A. Hydrobromicum)*, *Bromwasserstoffs.* $BrH = 99{,}0786 - 98{,}73\ Br + 1{,}27H$, welche schon gebildet und an Basen gebunden in der Natur vorkommt und durch Zerlegung vieler Wasserstoffverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Hydriodsäure, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Wasser, Alkohol, Äther u. s. w. mit Brom erhalten wird. Man kann die Hydrodbroms. durch Zerlegung

Digitized by Google

des Bromkaliums mit verdünnter Schwefels. bereiten, man erhält aber dadurch eine mit Brom und schwefliger Säure verunreinigte Säure. Rein erhält man sie, wenn Phosphor, Brom und wenig Wasser mit einander in Berührung gebracht werden, wobei Feuererscheinung statt findet, oder wenn man Unterphosphors. mit Brom in einem zweckmässigen Apparate erhitzt und das entwickelte Gas über Quecksilber auffängt. Der Phosphor oder die Unterphosphors. oxydirt sich auf Kosten des Wassers und das H. desselben bildet mit Brom die Hydrobroms., welche entweicht.

Diese Säure ist im wasserfreien Zustande ein farbloses, wahrscheinlich coërcibles Gas von 2,73 spec. Gew., ein Liter wiegt bei 28″B 0°C 3,54788 Gramme; welches einen der Salzs. ähnlichen Geruch, einen sauren Geschmack hat, an der Luft raucht, sauer reagirt, weder brennbar noch zum Athmen tauglich ist und auf der Haut ein Jucken und Entzündung erregt. Es wird durch Chlor unter Bromabscheidung zerlegt, verhält sich zu den Metallen und ihren Oxyden, wie die Salzs., nur von Oxygengas wird es selbst in der Glühhitze nicht zerlegt. Es verbindet sich mit *Phosphorwasserstoff* zu einem salzähnlichen Körper. Das hydrobroms. Gas wird sehr rasch vom Wasser absorbirt und dieses bildet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung damit gesättiget, die *rauchende wässrige Hydrobroms.* Man erhält sie gewöhnlich, wenn man das auf obige Weise entwickelte Gas in Wasser leitet; oder wenn man Phosphor, Brom und viel Wasser zusammenbringt (ebenfalls mit Feuererscheinung), und die Hydrobroms. von der Phosphors. abdestillirt; oder wenn man Bromwasser und wässrige Hydrothions. zusammenmischt, den gefällten Schwefel abfiltrirt und das Filtrat durch Abdampfen concentrirt. Die *conc. Säure* ist wasserhell, von 1,29 spec. Gewicht (schwerer als Salzs.), raucht an der Luft stark, schmeckt stark sauer und verhält sich übrigens wie das Gas. Sie löst Brom in grösserer Menge auf als das Wasser, wird dadurch dunkelroth und hydrobromige Säure; sie löst Gold auf. Durch Chlor wird sie braun gefärbt; ein mit Silberoxyd erhaltener Niederschlag wird durch verdünnten Ammoniak nicht aufgelöst und hydrobroms. Quecksilberoxyd wird durch chroms. Kali nicht gefällt. — Mit den Basen und Wasser liefert sie *hydrobroms. Salze (Hydrobromates)*, welche in allen Eigenschaften und Verhältnissen mit den salzs. Salzen übereinkommen, nur entwickelt Chlor daraus Brom und der mit salpeters. Silberlösung erhaltene weisse Niederschlag (Bromsilber) ist nur in concentrirtem Ammoniak löslich. Die Lösungen vieler hydrobroms. Salze nehmen noch Brom auf und bilden dunkelgefärbte, nach Brom riechende, hydrobromigs. Salzlösungen. Nach Berzelius gibt es auch keine hydrobroms. Salze, sondern nur Brommetalle.

Digitized by Google

Man kennt noch keine Verbindung von *Brom* mit *Stickstoff*, wol aber Verbindungen von Stickstoff, Wasserstoff und Brom (das hydrobroms. Ammoniak), von Stickstoff, Wasserstoff, Brom und Sauerstoff (das broms. Ammoniak) u. s. w. Der *Bromkohlenstoff* entsteht nach Serullas durch Zerlegung des Jodkohlenstoffs mit Brom und Trennung des Jodbromürs mit alkalischer Lauge und ist eine ätherartige, süssschmeckende Flüssigkeit, welche unter + 5° fest wird und dem Campher ähnlich ist. Ein anderer Bromkohlenstoff wird durch Zerlegung des Alkohols nach Löwig gebildet, welcher fest, krystallinisch und scharfschmeckend ist, einen dem Salpeteräther ähnlichen Geruch hat und aus CBr besteht. — Beim Zusammentreffen von Brom und ölbildendem Gas, bei Einwirkung von Brom auf Äther und Destillation der Mischung bildet sich ein *Bromkohlenwasserstoff, Kohlenhydrobrom.* — *Bromcyan* BrCy erzeugt sich beim Zusammenbringen von feuchtem Cyanquecksilber oder wässriger Blausäure mit Brom in der Kälte und setzt sich in der Vorlage in würfelförmigen, farblosen Krystallen an, welche einen sehr starken, Thränen erregenden Geruch, einen höchst beissenden Geschmack haben, äusserst flüchtig bei + 15° schon gasförmig, sehr giftig sind und organische Farben schnell bleichen. — Die Verbindung von *Bor* mit *Brom* ist noch *nicht* gelungen. Das Brom verbindet sich aber sehr begierig mit dem Phosphor unter Feuererscheinung und diess zwar selbst unter Wasser. Man kennt das *feste Phosphorsuperbromid* = PBr^5 und das gelbe *liquide Phosphorsuperbromür* = PBr^1, wovon ersteres im Wasser in Hydrobroms. und Phosphors., letzteres in Hydrobroms. und phosphorige Säure unter Wärmeentwicklung verwandelt wird. — Bringt man fein zertheilten Schwefel mit Brom zusammen, so entsteht der *Bromschwefel*, eine ölartige, dunkelbraune Flüssigkeit, welche bei + 10° in Wasser mit einer kleinen Explosion in Schwefels. und in Hydrothions. und hydrobroms. Gas zerfällt. — Mit dem Jod verbindet sich das Brom in zwei Verhältnissen. Das *feste Jodbromür* entsteht, wenn Brom mit überschüssigem Jod zusammentrifft, das *Jodbromid*, eine dunkelbraune Flüssigkeit, entsteht beim Überschusse von Brom. Beide lösen sich in Wasser ohne dasselbe zu zerlegen. — Leitet man Chlorgas in Brom und fängt man die sich entwickelnden Dämpfe in einer kühlgehaltenen Vorlage auf, so erhält man eine röthlichgelbe Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch und höchst widerlichem Geschmack, welche sehr flüchtig ist, dabei ein dunkelgelbes, dem chlorigs. Gas ähnliches Gas bildet, in welchem mehrere Metalle zu Chlor und Brommetallen verbrennen. Mit Wasser bildet das *Chlorbrom* in der Kälte ein festes krystallinisch gelbes *Hydrat*

Digitized by Google

ist übrigens darin leicht löslich und stellt damit eine gelbliche Flüssigkeit dar, welche durch Äther in Brom und Salzs. zerfällt, durch wässrige Alkalien aber schnell in Broms. und Salzs. verwandelt wird, die mit den Alkalien Salze bilden. — Mit den Metallen verbindet sich das Brom unmittelbar und oft mit Licht und Wärmeentwicklung. Durch Zerlegung der Metalloxyde und Metalloxydsalze mit Brom und Hydrobroms. erhält man ebenfalls *Brommetalle*, welche den Salzen sehr analog, bei gewöhnlicher T. fest und nicht metallglänzend sind, in der Hitze entweder schmelzen, oder sich verflüchtigen oder gar keine Veränderung erleiden, in Wasser gewöhnlich unter Bildung hydrobroms. Salze löslich, oder ganz unlöslich sind. Das Brom färbt die Stärke gelb, den Alkohol und Äther hyacinthroth und oxydirt Holz, Kork, Harze, flüchtige Öle u. s. f.

Fluor *(Fluorine)* F = 11,6900.

221. Das *Fluor*, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt, das Radical der Flusssäure, findet sich im Mineralreiche ziemlich häufig mit Calcium, als Flussspath, seltner mit Eisen, Cerium, Yttrium, Aluminium, Magnium und Natrium; übrigens kommen in vielen Mineralien geringe Spuren davon vor, wie im Glimmer, Topas, Scapolith, in der Hornblende, in fast allen phosphors. Salzen u. dgl. m. In sehr geringer Menge ist es im Schmelz der Zähne, in den Knochen und im Harn der Thiere gefunden worden.

Seine ungemein starke und ausgebreitete V. macht seine isolirte Darstellung unmöglich, denn es greift sogleich alle Körper an, die man bis jetzt als einschliessende Gefasse zu benutzen versteht. So verbindet es sich, aus einer Verbindung künstlich ausgeschieden, sogleich mit dem Metall des metallenen Gefässes; ist es ein irdenes, so scheidet es das O. aus den Erden aus und verbindet sich mit den Metallen derselben; ist es ein gläsernes Gefäss, so zerlegt es die Kieselerde und das Natron und verbindet sich mit den Radicalen; wird es mit Borax oder in verglaster Bors. behandelt, so bildet es unter Ausscheidung des O. Fluorborongas u. s. f. H. Davy hatte endlich die Idee gefasst, ein Gefäss aus Flussspath zu verwenden, hat aber dieselbe, wie es scheint, nicht mehr realisiren können.

Man kennt noch keine Verbindung von diesem Stoffe mit O. Berzelius meint, dass beide in ihrem elektrisch-negativen Verhalten sich so nahe stehen, dass sie gar keine V. zu einander haben können.

Digitized by Google

Die Flusssäure *(A. Fluoricum)*, **Flussspathsäure, Fluorwasserstoffsäure,** $\dot{F}H = 28{,}6281 - 94{,}93\dot{F} + 5{,}07\dot{H}$

wurde erst im Jahre 1771 im unreinen Zustande von Scheele entdeckt, wiewol schon Schwankhard im J. 1670 vermittelst Flussspath und Schwefels. in Glas zu ätzen verstanden hat. Wenzel lehrte sodann im J. 1783 die Bereitung der kieselfreien Flusssäure, Gay-Lussac und Thenard erforschten sie genauer, Ampère erkannte sie aber zuerst für eine Wasserstoffs. und nannte ihr Radical *Phthore* (Zerstörung). Man erhält die Flusssäure durch Destillation eines Gemisches von reinem, kieselfreiem, feinzertheiltem Flussspath mit seinem doppelten Gewichte conc. Schwefels. in einem bleiernen, nicht lutirten Destillirapparate mit in Eis gekühlter Vorlage, welche man sodann entweder in Gefässen von Gold, oder Platin oder Blei, welche letztere aber keine Zinnlöthung haben dürfen, aufbewahren kann. Diese *conc. Flusssäure* ist eine stark rauchende, sehr flüchtige Flüssigkeit, ihr Siedepunct ist + 15 und bei — 20° wird sie nicht starr; sie lässt sich daher nur äusserst schwierig aufbewahren. Sie greift das Glas sowol in gasförmigem, als liquidem Zustande sehr heftig an, indem sie sich mit der Kieselerde desselben zu kieselflusssaurem Gase verbindet, und kann daher weder in gläsernen Gefässen bereitet noch aufbewahrt werden, ohne sich sogleich in diese Säure zu verwandeln. Mit Wasser vereiniget sich die conc. Flusss. eben so begierig, wie die Schwefels. und mit denselben Erscheinungen Man erhält die *wässrige Flusssäure*, wenn man das flusss. Gas in eine Bleiflasche, oder in einen platinenen Tiegel, welche zum Theil mit Wasser gefüllt sind, leitet. Die erhaltene Säure ist gewöhnlich mit Kieselerde verunreinigt, wovon sie durch so lange tropfenweise zugesetzte flusss. Kalilösung, als noch ein gallertartiger Niederschlag gebildet wird, befreit werden kann. Das reine Destillat wird sodann, wie die conc. Säure, in einer Flasche von Platin oder Gold aufbewahrt, oder, wenn es sehr verdünnte Säure ist, die nicht sehr rein zu bleiben braucht, so kann man sich eines nach innen mit Wachs überzogenen Glasgefässes bedienen. Auch die wässrige Flusssäure ist eine ätzende, sehr flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch, ihr Dunst greift, so wie der der conc. Säure, die Augen sehr an und Gay-Lussac und Thenard warnen mit Recht vor den Wirkungen der Flusss. auf die Haut, die selbst in geringen Mengen unerträglich schmerzhafte und bösartige Wunden verursacht, welche nur langsam heilen. Mehrere Metalle, wie Natrium, Kalium, Mangan, Zink, Eisen zerlegen sie, bilden Fluormetalle unter Entwicklung von H. — Die

Digitized by Google

Flusssäure bildet gerne mit andern Säuren *Doppelsäuren*. Sie vereiniget sich mit Basen zu *flusssauren Salzen (Hydrofluates)*. Alle einfach flusss. Salze sind in Wasser löslich, bilden aber mit andern Basen entweder schwer oder ganz unlösliche Doppelsalze und zerfallen durch Erhitzen oder Krystallisation in Fluormetalle und Wasser; einige werden durch Bors. zum Theil zersetzt, indem diese Säure die Stelle der Basis übernimmt. Wegen ihrer grossen V. zur Kieselerde wird die Flusss. zum Ätzen des Glases angewendet, und von Berzelius zur Analyse mehrerer Mineralkörper benützt. Obwol schon hie und da Vorschläge zu ihrer arzneilichen Anwendung gemacht worden sind, ist sie doch nirgends in dieser Absicht gebraucht worden.

Man kennt keine Verbindung von Fluor mit Stickstoff, wol aber von *Flusssäure* mit Stickstoff und H. oder mit *Ammoniak*, und zwar eine *neutrale*, *saure* und *basische* und das *borflusssaure Ammoniak*. Ein *Fluorkohlenstoff* ist nicht bekannt. Das Fluor vereiniget sich aber mit Bor und liefert eine gasförmige Säure, welche im J. 1810 von Gay-Lussac und Thenard entdeckt wurde, als sie ein Gemenge von 2 Theilen feingeriebenen Flusspath und 1 Th. verglaste Bors. in einem Flintenrohr erhitzten und das entwickelte Gas über Quecksilber sammelten. Die Verbindung heisst *Fluorbor* oder *Fluorborsäure* $BF^3 = 82{,}76$, ist ein farbloses Gas, welches Glas nicht angreift, aber organische Substanzen noch schneller verkohlt und zerstört als Schwefels. Auch die *wässrige Säure* ist, wenn sie gesättiget ist (700 V. Gas auf 1 Vol. W.), im höchsten Grade ätzend und fressend. Das Fluorbor zerlegt aber zum Theil das Wasser, indem sich etwas Bor mit dem O. desselben und mit unzerlegtem W. als krystallinische Bors. niederschlägt, während das H. mit dem Fluor zusammentrifft, Flusss. bildet, welche sodann mit dem unzersetzten Fluorbor in Wasser gelöst bleibt und die sogenannte *Borfluorwasserstoffs.*, *Borflusss.* $\dot{H}F + B\dot{F}^3 = 107{,}38$ darstellt, die sehr scharf ist und mit Basen die *borflusssauren Salze* bildet, die beim Verdampfen unter Wasserbildung zum Theil in *Fluorbormetalle* sich umwandeln. Das Fluorborgas bildet mit conc. Schwefels., welche ihr fünfzigfaches Vol. davon aufnimmt, eine dicke, schwerfliessende Verbindung, aus welcher Wasser Bors. fällt. — Mit *Phosphor* und *Schwefel* verbindet sich das Fluor, wenn man Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Phosphor oder Schwefel in Gefässen von Platin destillirt, wobei ein Phosphormetall oder Schwefelmetall in der Retorte zurückbleibt. Beide sind rauchende Flüssigkeiten. Das *Phosphorfluorür* $= P\dot{F}^3$ ist entzündlich und verbrennbar, wobei man annimmt, dass sich Phosphors. und gasförmiges Fluor

Digitized by Google

bildet, welches sich in der Luft verbreitet, in Wasser zerfällt es in phosphorige Säure und Flusss. — Mit den Metallen vereiniget sich das Fluor zu *Fluormetallen (Fluorures)*, welche durch Zerlegung der Flusss. zum Theil mit Metalloxyden gebildet werden und in der Natur vorkommen. Sie sind mehr oder weniger den Salzen ähnlich, nicht metallglänzend und meistens leicht schmelzbar (Flussmittel). Das Fluorkiesel ist bei gewöhnlicher T. gasförmig. Durch Glühen an der Luft in einer wassergashaltenden Flamme verwandeln sich mehre in Metalloxyde und lassen das Fluor fahren. Chlor zersetzt das Fluorsilber, Fluorquecksilber, Fluorkalium und Natrium, bildet Chlormetalle und scheidet das Fluor aus. In Wasser lösen sich viele Fluormetalle, als flusss. Salze. Wasserhaltende Säuren zersetzen sie, wenn sie stark sind, durch Wasserzerlegung, indem unter Bildung von oxydirten Salzbasen, das Fluor mit H. zusammentrifft und als Flusss. entweicht.

Einfache metallische Stoffe.

222. *Die einfachen metallischen Stoffe* sind bei der gewöhnlichen T. mit Ausnahme des liquiden Quecksilbers *fest*, sind unter allen bekannten Körpern die *undurchsichtigsten*, haben einen eigenthümlichen starken *Glanz*, *Metallglanz*, welcher zwar bei ihrer feinen Zertheilung verschwindet, sogleich aber durch den Druck des Pulvers mit dem Polierstahl, wodurch eine glatte Oberfläche entsteht, wieder zum Vorschein kommt, ein spec. Gew. zwischen 0,800 und 22,000; sie sind theils spröde, *spröde Metalle*, *Halbmetalle*, theils geschmeidig, dehnbar, indem sie dem Druck und Stoss ohne zu serspringen, nachgeben und sich in Form von Platten, oder, indem sie vermöge ihrer Zähigkeit nicht reissen und sich in Form von Drähten bringen lassen, *streck-* und *dehnbare*, *geschmeidige Metalle* oder *vollkommene Metalle;* sie sind unlöslich in Wasser und Weingeist, *an sich geschmack- und geruchlos*, die *vorzüglichsten Wärme-* und mit wenigen Ausnahmen auch die *besten Elektricitätleiter* und die *stärksten Elektromotoren;* sie sind *alle schmelzbar* und im liquiden Zustande eben so undurchsichtig wie im festen, die meisten nehmen beim Erstar-

Digitized by Google

ren Krystallformen an, welche dem regulären Systeme, und zwar gewöhnlich dem regulären Octaëder angehören; sie lassen sich *verflüchtigen* und condensiren sich dann nicht selten in Krystallgestalt; sie verhalten sich zu den nichtmetallischen Stoffen *positiv elektrisch*, unter einander *bald positiv bald negativ*; einige sind *magnetisch*. *Alle metallischen Stoffe* verbinden sich mit *Oxygen* und zwar oft mit Feuererscheinung, verlieren durch diese Verbindung ihren Metallglanz, ihre übrigen, dem regulinischen Zustande eigenen physikalischen Eigenschaften und werden häufig in *Salzbasen*, öfter in *Sub-?* und *Hyperoxyde*, selten in (gewöhnlich schwache) *Säuren* verwandelt.

Unter den metallischen Stoffen sind einige, *die Radicale der Erden*, welche *keine Leitungsfähigkeit für die El.* bis jetzt haben bemerken lassen, andere, *Arsenik*, zeigen dieses Vermögen nur in sehr geringem, *kaum wahrnehmbaren Grade* und kommen mit den nicht metallischen Stoffen noch durch ihr geringes spec. Gew. und darin überein, dass sie mit dem H. gasförmige Verbindungen bilden, während die Metalle keine innige chemische Verbindung mit diesem Stoffe eingehen. Diese Körper stehen aber in den meisten übrigen Eigenschaften wieder den Metallen näher und bilden somit den Übergang von den nicht metallischen Stoffen zu den Metallen.

Unter den die *El. leitenden metallischen Stoffen*, den *Metallen*, sind einige bei der gewöhnlichen T. weich, ohne Klang, in der Kälte spröde, sehr leicht schmelzbar und flüchtig, haben ein geringes spec. Gewicht und eine sehr grosse V. zum O., vermöge welcher sie das Wasser schon bei gewöhnlicher T. mit ziemlicher Heftigkeit zerlegen, sehr schwierig davon zu trennen sind und damit starke Salzbasen, aber keine einzige Säure erzeugen. Es sind die *Radicale der Alkalien*.

Andere Metalle zeichnen sich durch ihre grosse *spec. Schwere* aus, bilden mit O. ausser den Basen, auch einige Säuren und können nach dem Grade ihrer V. zu diesem Stoffe in *unedle Metalle*, welche das O. durch blosses Erhitzen nicht fahren lassen, und in *edle Metalle*, welche

Digitized by Google

das O. durch blosses Erhitzen vollständig fahren lassen, abgetheilt werden.

Die Elektricität nicht leitende einfache metallische Stoffe.

Kiesel *(Silicium)* Si = 27,7312.

223. Der *Kiesel*, das Radical der Kieselerde, wurde im J. 1810 im unreinen Zustande von Davy, im J. 1824 von Berzelius rein dargestellt. Er ist, nächst dem Oxygen, am meisten im Mineralreiche verbreitet, und kommt auch in geringer Menge in beiden organischen Naturreichen vor.

Man erhält nach Berzelius den Kiesel, analog dem Bor, durch Schmelzen von Fluorkieselkalium (welches durch Sättigung der wässrigen Kieselflusss. mit Kali, durch Auswaschen, scharfes und vollständiges Austrocknen des Salzes leicht darstellbar ist) in einer Röhre von Eisen oder in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre mit 0,8 bis 0,9 seines Gewichts Kalium unter beständigem Umrühren mit einem Eisendrahte, und durch Erhitzen der auf diese Art innig vermengten Masse über einer Weingeistlampe bis zum Glühen. Die durch schwaches Verpuffen erhaltene leberbraune, zusammenhängende Masse, welche ein Gemenge von Fluorkalium mit Kieselkalium und etwas unzersetztem Fluorkieselkalium ist, wird mit vielem kalten Wasser, wobei Anfangs durch Hydrogengasentwicklung ein starkes Aufbrausen Statt findet, zu wiederholten Malen ausgezogen und dann mit viel Wasser so lange gekocht, als dieses noch etwas auszieht. Das kalte Wasser zieht das freie Kali, das heisse, das flusss. und kieselflusss. Kali aus. Oder man leitet über, in einem zweckmässigen Apparate geschmolzenes und zuletzt bis zum Glühen erhitztes, Kalium Chlorkieseldämpfe und löst nach dem Erkalten die erhaltene Masse in Wasser auf, welches das erzeugte Chlorkalium aufnimmt und den Kiesel zurücklässt. Durch Glühen von Kieselerde mit Kalium erhält man zwar auch Kiesel, aber in geringer Menge und sehr unrein.

224. Der *Kiesel* ist nach dem Auswaschen und Trocknen ein dunkelbraunes, dem Bor sehr ähnliches, stark abfärbendes, die El. nicht leitendes Pulver, ist unschmelzbar, wird aber durch starkes Erhitzen dichter, schwerer und

Digitized by Google

tiefer gefärbt. Vor dem Erhitzen ist er an der Luft leicht entzündlich und $\frac{1}{3}$ davon brennt sehr lebhaft, die übrigen $\frac{2}{3}$ schützt die gebildete Kieselerde von der Berührung mit O., im Oxygengas lässt er $\frac{3}{5}$ unverbrannt zurück, er brennt aber darin mit sichtbarer Flamme, welche von H. herrühren muss, weil zugleich Wasser gebildet wird. Er wird in der Kälte nur von liquider Kieselflusss. unter Hydrogenentwicklung und mit Hülfe der Wärme nur von conc. Ätzkalilösung aufgelöst. Nach dem Erhitzen ist er dunkelchocoladbraun, schwerer als Schwefels., an der Luft und im O. unentzündlich, verpufft weder mit chlors. Kali noch Salpeter, löst sich selbst bei der Siedhitze in Flusss. und Ätzkali nicht auf, ist nur in einem Gemenge von Flusss. und Salpeters. unter Salpetergasentwicklung auflöslich. Ob dieses verschiedene Verhalten von dem mit dem ersteren verbundenen H. herrührt, oder ob es bloss dem veränderten Aggregatzustande zuzuschreiben ist, bleibt unentschieden.

225. Der Kiesel verbindet sich in der Glühhitze sehr begierig mit dem O. und bildet damit die *Kieselerde* oder *Kieselsäure (Silicia)* $\ddot{S}i = 57{,}7312 - 48{,}04\ Si + 51{,}96\ O$. Die Kiesels. wurde 1747 von Pott als eine eigenthümliche Erdart erkannt und später von Cartheuser, Scheele und Bergmann genauer erforscht. Sie macht den Hauptbestandtheil der Gebirge und festen Erde überhaupt aus, kommt theils rein als Bergkrystall, Quarz, häufiger aber mit andern Erden gemengt oder gemischt vor. Ist in geringer Menge im Pflanzenreiche, besonders in den Knoten von Bambusrohr, als Tabascheer u. s. w.; in noch geringerer Menge in den animalischen Gebilden gefunden worden.

Der Kiesel wird vollkommen nur durch Erhitzen eines Gemenges desselben mit einiger nicht zu grossen Menge kohlens. Kali's oder Natrons oder geschmolzenen Ätzkali's unter Feuererscheinung und schwacher Verpuffung in Kiesels. verwandelt, welche sich mit dem Alkali sogleich vereiniget. Hierbei wird Kohlenoxydgas entwickelt und das kiesels. Alkali ist von reducirter Kohle schwarz ge-

Digitized by Google

färbt. Der Kiesel wird durch die grosse V. der Kiesels. zu den (in diesem Falle nur schwach gebundenen) Alkalien veranlasst sich auf Kosten der (die Alkalien nicht zu neutralisiren vermögenden) Kohlens. zu oxydiren, was leicht geschieht, da er den Kohlenstoff ohnediess an Verwandtschaftsstärke zum O. übertrifft; oder der Kiesel säuert sich auf Kosten des in dem Ätzkali enthaltenen Wassers unter Hydrogenentwicklung.

226. Die Kiesels. wird gewöhnlich entweder durch Zersetzung des Fluorkieselgases mit Wasser, durch Auswaschen des gallertartigen Niederschlages, durch Trocknen und gelindes Ausglühen desselben in vollkommen reinem, höchst fein zertheiltem und lockerem Zustande erhalten, oder aus dem kiesels. Kali oder Natron [durch Schmelzen (Aufschliessen) von Quarz, Bergkrystall u. dgl. mit kohlens. Kali oder Natron oder beiden zugleich bereitet], durch Auflösen derselben in verdünnter Salzs., Eindampfen des Filtrats bis zur Trockne, Entfernung des Eisenoxydes der Thonerde mittelst Befeuchtung mit conc. Salzs., Auswaschen der sauren Masse mit heissem Wasser, Trocknen und Ausglühen des Rückstandes gewonnen. Aus diesem Verfahren ist ersichtlich, dass die Kiesels. in Säuren und Wasser unlöslich, unter andern Umständen aber löslich ist, und dann wieder unlöslich wird.

Die *unlösliche Kiesels.*, nach Berzelius [a]*Kiesels.*, ist weiss, pulverförmig, rauh im Anfühlen, knirscht zwischen den Zähnen, ist in Wasser, in Säuren, die Flusss. ausgenommen, und den meisten Flüssigkeiten vollkommen unlöslich und geschmacklos, ihr spec. Gew. ist = 2,66; sie ist unschmelzbar im Ofenfeuer, in einer mit Oxygengas angefachten Weingeistflamme schmilzt sie zu einem farblosen Glase. Die natürlich vorkommende ist häufig krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit sechs Flächen zugespitzt, zuweilen in doppelt sechsseitigen Pyramiden, sie ist sehr hart und gibt am Stahle Funken.

Die *lösliche Kiesels.*, [b]*Kiesels.*, erhält man am reinsten durch Zerlegung des Wassers mit Schwefelkiesel, wobei sich Hydrothiongas entwickelt und die [b]Kiesels. aufgelöst bleibt; wird die Lösung concentrirt, so bildet sie

Digitized by Google

eine gallertartige Masse, welche kein Hydrat ist, sondern nur hygroscopisches Wasser hält und beim Verdünsten mit Zusatz von Säuren, wie Schwefels., Salzs., unlöslich wird, ohne diesen Zusatz aber ein lösliches Pulver liefert. Die reinen und kohlens. Alkalien verwandeln auch auf nassem Wege die unlösliche in lösliche Säure (Aufschliessen auf nassem Wege), was nicht etwa durch chem. Verbd. mit derselben geschieht, da beim Zusatze von Säuren Kohlens. entweicht, ohne dass die Kiesels. niederfällt. — Auf solche Art scheint die Kiesels. in den alkalischen heissen Quellen aufgelöst zu seyn; in den nicht alkalischen ist sie [vielleicht vermöge ihrer Entstehung (aus Schwefelkiesel?) oder der Gegenwart von freier Kohlens. (nach Karsten)] in blossem Wasser gelöst. Alle Quellen sind kieselerdehaltig; in einigen ist sie der vorwaltende Bestandtheil und durch Verdünstung des Wassers darstellbar. In dem heissen alkalischen Wasser von Reikum auf Island, sind in 100 KZ. W. 9 Gr. davon enthalten (Klaproth); bei den kochenden Springquellen des Geyser's setzt sich der Kieselsinter oder Kieseltuff ab, der aus Kiesels. mit 1,5 Proc. Thonerde und 0,5 Proc. Eisenoxyd besteht. Daher ist auch die Vermuthung, dass der grösste Theil der Bergkrystalle, alle Achate und Calcedone aus einer Auflösung in Wasser abgesetzt worden sind, nicht grundlos. — Die Kieselsäure verbindet sich nur auf trocknem Wege mit einigen Oxygens., wie Bors., Phosphors. zu glasartigen *Doppelsäuren*. — Sie hat aber grosse V. zu den Basen. Die natürlich vorkommenden *kiesels. Salze (Silicate)* enthalten gewöhnlich unlösliche Kiesels. und können nur durch Alkalien aufgeschlossen werden; nur die Granaten, welche durch Schmelzen in kiesels. Salze verwandelt werden und die Zeolithen, die schon mit der [b]Kiesels. verbunden vorkommen, sind ausgenommen. Die künstlichen Silicate auf trocknem Wege mit reinen oder kohlens. Alkalien gebildet, sind feuerbeständig, bei vorherrschender Säure unlöslich mehr oder weniger schmelzbar, zum Theil durchsichtig (Glas), bei vorherrschender Base löslich. Die auf nassem Wege bereiteten kiesels. Al-

Digitized by Google

kalien sind löslich, leicht zerlegbar, nach dem Glühen aber wie die vorigen, schwer zu zersetzen. Diese Salze sind also, wie die beiden Säuren selbst, isomere Körper. — Die Kiesels. ist wesentlicher Bestandtheil des Glases der Fayence, des Porzellans, Mörtels u. dgl. m. Sie wird als Bergkrystall, Chrysopras und Opal den Edelsteinen beigezählt und dient als Calcedon, Achat und Carneol dem Apotheker, Chemiker u. s. w. zu harten Reibschalen, Mörsern, Reibplatten u. dgl. Die Farben dieser Körper rühren von Metalloxyden, oder, wie beim Carneol, von einer kohlehaltigen Materie, die im Feuer verschwindet, her.

Die Verbindung von Kohlenstoff mit Kiesel erhält man oft bei der Reduction desselben mit kohlehaltigem Kalium. Der *Kohlenstoffkiesel* = SiC^4 ist dunkler als Kiesel und liefert beim Verbrennen auch kohlens. Gas. — Wird Kiesel, selbst geglühter, in Schwefeldampf weissglühend gemacht, so verbrennt er theilweise mit rother Flamme zu *Schwefelkiesel* = SiS^3, einer weissen, erdigen Masse, die von Wasser sehr schnell in Schwefelwasserstoffgas und lösliche Kiesels. verwandelt wird. — Auch im Chlorgase verbrennt der Kiesel erhitzt zu einer tropfbaren, gelblichen Flüssigkeit; man erhält diese nach Oersted in grösserer Menge, wenn man über ein in einer Porzellanröhre glühendes inniges Gemenge von Kieselerde und Kohle trockenes Chlorgas leitet. Diese Flüssigkeit wird durch Schütteln mit kaliumamalgamhaltigem Quecksilber und durch Destillation gereiniget. Der reine *Chlorkiesel* = $Si\overline{Cl}^3$ ist eine sehr flüchtige, an der Luft rauchende, Lackmus röthende Flüssigkeit, von erstickendem, dem Cyangas ähnlichen Geruch, welche etwas schwerer als Wasser ist und darin in Salzs. und gallertartige Kiesels. schnell zersetzt wird. Kalium verbrennt nur in dem gasförmigen Chlorkiesel zu Kieselkalium und Chlorkalium. — Wird dampfförmiges Brom über ein glühendes Gemenge von Kiesels. und Kohle geleitet, so erhält man nach Serullas den *Bromkiesel* = $Si\overline{Br}^3$, eine farblose, an der Luft rauchende, bei — 12° erstarrende Flüssigkeit, welche durch Wasser schnell in Hydrobroms. und Kiesels. zerlegt wird und mit Kalium bei gelinder Wärme explodirt. — Der Kiesel zerlegt die Flusss. Man erhält das permanent-elastische *Fluorkieselgas*, wenn mit Kiesels. (Sand oder Glaspulver) gemengter Flussspath (Fluorcalcium) in einem pneumatischen Apparate mit Schwefels. allmälig erhitzt und das Gas über Quecksilber in sehr trocknen Glocken aufgefangen wird.

Digitized by Google

Der *Fluorkiesel* (flusss. Kieselerde) $SiF^3 = 97{,}8715$ ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas, von eigenthümlichem, stechendem Geruch, einem spec. Gew. von 3,600 und saurer Reaction, welches durch höhere T. nicht verändert wird und nicht coërcibel ist. Darin erhitztes Kalium verbrennt zu Fluorkieselkalium und Kalium haltigem Kiesel oder beim Überschusse desselben zu Fluorkalium und Kalium haltendem Kiesel. Das Wasser absorbirt sein 1,5faches Gew. von diesem Gase und gestehet zu einem halb durchsichtigen, gallertartigen Klumpen, welcher an der Luft raucht, das darüber stehende Wasser wird sauer. Es bildet sich nemlich durch Wasserzerlegung ^{b}Kiesels. und Flusss., welche mit dem übrigen Fluorkiesel in Wasser gelöst bleibt und damit die Kieselflusss. (saure flusss. Kieselerde) kieselhaltige Flusss. $3HF + 2SiF^3 = 269{,}63$ darstellt. Man erhält diese, wenn man Fluorkieselgas in ein Gefäss, worin über Quecksilber kaltes Wasser sich befindet, mittelst einer in die Quecksilberschichte tauchende Woulfe'sche Röhre leitet. Die Flüssigkeit wird von der gefällten Kieselerde abfiltrirt und letztere stark ausgepresst. Sie ist eine der Borflusss. sehr ähnliche scharfe Säure, welche beim Verdampfen unter Wasserbildung als Flusss. und Fluorkieselgas vollständig verflüchtiget wird. Das Fluorkieselgas condensirt 2 Vol. Ammoniakgas zu flüchtigem *Fluorkieselammoniak*. Die krystallisirte Bors. bildet durch Absorption des Fluorkieselgases den *Fluorkiesel* mit *Bors.* $= BH^6 + 2SiF^3$ ein weisses Pulver, welches im Wasser unter Wärmeentwicklung allmälig Kieselsäuregelée absetzt und eine Auflösung bildet, aus welcher Salzbasen den Kiesel als Kiesels. völlig ausscheiden. Mit Metallen bildet es die *Fluorkieselmetalle*, welche in Wasser zum Theil als *kieselflusss. Salze* löslich sind. Diese Salze werden durch unmittelbare Vereinigung der Kieselflusss. mit Basen nur dann erhalten, wenn man der Säure nur so viel von der Base zusetzt, als ohne Fällung von Kiesels. aufgenommen wird. Sie sind theils löslich, theils schwerlöslich. Beim Verdampfen ihrer Lösungen bis zur Trockne entstehen Fluorkieselmetalle, welche bei stärkerer Hitze in Fluorkieselgas und Fluormetalle zerfallen. Das Fluorkieselgas wird von wasserfreiem Alkohol (die Hälfte seines Gewichts) absorbirt, welcher bei seiner Sättigung damit in Äther verwandelt wird und gallertartige Kiesels. absetzt; von Steinöl wird das Gas ohne Zerlegung aufgenommen. Die Kieselflusss. dient zur Bereitung der Jod-, Chlor-, und Broms. Auf der V. des Kiesels zum Fluor und der Zerlegung der Flusss. durch Kiesels. beruht das Ätzen in Glas. — Der Kiesel verbindet sich nur im Entstehungsmomente mit den Metallen, daher greift in einen Platintiegel reducirter Kiesel das Platin heftig an, während schon iso-

Digitized by Google

lirter darin heftig geglüht werden kann, ohne das Platin anzufressen. Dass der Kiesel mit dem Kohlenstoff und Bor in vielen Beziehungen grosse Ähnlichkeit hat, wird keinem aufmerksamen Beobachter entgehen.

Das Zirkon *(Zirconium)* Zr = 42,0238.

227. Das *Zirkon* wurde von Berzelius auf dieselbe Art, wie Kiesel, aus dem Fluorzirkonkalium mit Kalium im J. 1824 dargestellt; ein schwarzes, die El. isolirendes Pulver, welches mit dem Polirstahl gerieben, metallisch glänzend wird, zum Wasser, Säuren und Alkalien sich eben so indifferent verhält, wie der Kiesel, mit dem es auch darin übereinkommt, dass es nur in der Flusss. oder in dem Gemische von Flusss. mit Salpeters. löslich ist. Es entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verglimmt zu Zirkonoxyd.

Das *Zirkonoxyd* oder die *Zirkonerde* $\dot{Z}r = 114{,}0476 - 73{,}695\ Zr + 26{,}3050$ wurde von Klaproth im J. 1789 bei der Analyse der Zirkone von Zeylon entdeckt, später in den Hyacinthen und von Stromeyer im Eudialyte gefunden. Sie kommt in sehr geringer Menge im Mineralreiche vor und ist überdiess in den genannten Fossilien nicht rein, sondern mit Kieselerde und Eisenoxyd verbunden. Nachdem diese mit reinem Kalihydrat auf trocknem Wege aufgeschlossen und die durch Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser getrennte Verbindung der Kiesels. mit dem Kali abfiltrirt ist, wird das auf dem Filtrum rückständige Gemische, von Zirkonerde, Eisenoxyd und etwas Kiesels., in Salzs. aufgelöst, das Filtrat mit vielem Wasser verdünnt und gekocht, wobei sich die Zirkonerde ausscheidet und durch sorgfaltiges Auswaschen auf dem Filtrum gereiniget wird. — Die *reine wasserfreie Zirkonerde* ist ein weisses, rauh sich anfühlendes, geschmackloses Pulver von 4,3 spec. Gew., welches im Ofenfeuer unschmelzbar ist, mit Wasser das durchscheinende, gummiähnliche *Zirkonerdehydrat* und mit Säuren die *Zirkonerdesalze* bildet. Diese sind farblos, in Wasser grösstentheils löslich, haben einen herben und sauren Geschmack, röthen Lackmus, werden durch Alkalien leicht zerlegt, lassen dabei Zirkonerde als weisses Pulver fallen, welches zwar in den überschüssigen kohlens. Alkalien, aber nicht in den reinen wieder löslich ist, und liefern mit schwefels. Kali einen weissen Niederschlag (basisch schwefels. Zirkonerde). — In Chlorgas erhitzt verbrennt das Zirkon zu weissem, nicht flüchtigen *Chlorzirkon*. Das Zirkon verbindet sich mit dem Schwefeldampfe ebenfalls unter Feuererscheinung. Das *Schwefelzirkon* ist ein zimmtbraunes, in Wasser, in alkalischen Laugen unlösliches Pulver, welches von Flusss. unter Hydrothiongasentwicklung zerlegt wird. Die Hyacinthen waren vormals officinell.

Digitized by Google

Alumium *(Alumium)* Al = 17,1167.

228. Das *Alumium*, auch *Aluminium* genannt, das Radical der Thonerde, wurde von Davy zuerst im unreinen Zustande, sodann von Oersted im J. 1825 und von Wöhler im J. 1827 rein dargestellt und findet sich nur im oxydirten Zustande, aber sehr häufig, in der Natur. — Man erhält das Alumium nach Wöhler, wenn man Chloralumium durch Kalium in einem gut bedeckten, über der Weingeistlampe erhitzten Porzellan- oder Platintiegel zersetzt; es bildet sich noch vor dem Glühen unter Feuererscheinung und schwacher Explosion Chlorkalium, und Alumium wird frei, welches beim Auswaschen der Masse im Wasser rein zurückbleibt. Nach Oersted nimmt man Kaliumamalgam, und zerlegt das erhaltene Alumiumamalgam durch Destillation im luftleeren Raume, wobei das Alumium zurückbleibt. Nach Davy werden Kaliumdämpfe über weissglühende Alaunerde geleitet. — Das *Alumium* ist ein graues, aus lauter, kleinen, metallisch glänzenden Blättchen bestehendes Pulver, welches mit dem Polirstahl gerieben, einen zinnweissen Metallglanz annimmt, die El. isolirt, unschmelzbar ist, sich bei der Rothglühhitze an der atm. Luft entzündet und mit hellem Lichte zu weisser, ziemlich harter, in Oxygengas aber zu halbgeschmolzener und so harter Thonerde verbrennt, dass damit Glas geschnitten werden kann. In Wasser und Säuren wird es nur langsam, in alkalischen Laugen aber schneller oxydirt und in letzteren aufgelöst.

229. Die Thonerde, Alaunerde *(Argilla, Alumina)* $\dddot{Al}$ = 64,2334 — 53,295 Al + 46,7050

wurde zuerst im J. 1728 von Geoffroy, sodann im Jahre 1754 genauer von Marggraf als eine eigene Erdart unterschieden. Sie kommt sehr häufig im Mineralreich vor; fast rein als Gibbsit (Thonerdehydrat), als Korund (Saphir, Rubin und Demantspath); mit Kieselerde in meh-

Digitized by Google

reren Edelsteinen, häufig in anderen Mineralien, Thon-Bolarerden und Gebirgsarten; mit Schwefels. bildet sie den Aluminit, mit Schwefels. und Kali oder Kali und Ammoniak den Alaun (Alaunstein); mit Phosphors. den Wawellit u. dgl. m. Auch im organischen Naturreiche wird sie in geringer Menge gefunden. — Man stellt die Alaunerde entweder aus dem reinen Kali- oder Ammoniakalaun dar. Aus diesem erhält man sie durch starkes Ausglühen; aus dem ersteren aber, wenn man die wässrige Alaunlösung mit reinem, einfach kohlens. Kali oder Natron fällt, den Niederschlag mit einem geringen Überschusse dieser Salze digerirt, hierauf mit heissem Wasser gut aussüsst und sodann entweder mit destillirtem Essige in der Wärme oder mit Salzs. auflöst, die Flüssigkeit filtrirt, mit Ätzammoniak fällt und die als Magma abgesetzte Alaunerde gut auswäscht, trocknet und ausglüht.

230. Die *natürlich vorkommende Alaunerde* krystallisirt in spitzen Rhomboëdern und ihren Abänderungen, ist nach dem Diamant der härteste Körper und von 4,0 spec. Gew. Die *künstliche* ist ein weisses Pulver oder eine harte, am Stahl funkengebende Masse von 2,000 spec. Gew., geschmacklos, unlöslich in Wasser, im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, sintert aber darin sehr zusammen (Pyrometer), schmilzt jedoch im Knallgasgebläse und wird beim Verbrennen des Alumiums im Oxygengas schon im geschmolzenen Zustande erhalten. — Die *Alaunerde* bildet mit Wasser ein *Hydrat*, wird als solches aus ihren Lösungen gefällt und durch blosses Trocknen des Niederschlages an der Luft dargestellt. Es ist eine weisse, zarte, leicht zerreibliche Masse, die stark an der Zunge anhängt, beim Anhauchen einen Thongeruch hat, durch Ausglühen das Wasser verliert und dabei zu reiner Thonerde stark zusammensintert. — Die *Thonerde* verbindet sich mit *Säuren*, ihre V. zu denselben ist etwas grösser, als die der Kieselerde, aber doch nur gering; daher löst sich auch die natürlich vorkommende in keiner Säure, die geglühte nur bei sehr feiner Zertheilung und in geringer Menge

Digitized by Google

in der Schwefels., das Hydrat aber in einigen Säuren auf. Die *Thonerdesalze* sind ungefärbt, in Wasser löslich oder unlöslich. Die löslichen reagiren sauer, haben einen süsslich-säuerlichen, schrumpfenden Geschmack, sind meistens unkrystallisirbar. Sind ihre Säuren in der Hitze flüchtig, so werden sie im Feuer zerlegt, wobei die Alaunerde zurückbleibt. Sind ihre Säuren aber feuerbeständig, so werden die löslichen gewöhnlich unlöslich und schwer zerlegbar. Die reinen, kohlens. und hydrothions. Alkalien zerlegen die Alaunerdesalze. Die gefällte Thonerde ist im Überschusse der reinen Alkalien wieder löslich, daher verschwindet bei diesem Umstande der Niederschlag wieder. Die conc. Lösungen der Alaunerdesalze geben beim Zusatze von Schwefels. und Kali, oder von schwefels. Kali einen krystallinischen Niederschlag (Alaun). Mit salpeters. Kobaltoxyd vor dem Löthrohr erhitzt, werden sie azurblau gefärbt. — Die *Thonerde* verbindet sich also mit *Basen* und bildet damit, analog der Kiesels., salzähnliche Verbindungen *(Alaunsaure Salze?)*. So vereiniget sie sich mit den fixen Alkalien auf trocknem und nassem Wege; waren hierbei die Alkalien rein und im Überschusse angewendet worden, so sind die Verbindungen löslich (Aufschliessen der Fossilien), alle übrigen lösen sich in Wasser nicht auf. Auch in Ammoniak löst sich etwas Alaunerdehydrat auf; man erhält eine gesättigtere Lösung, wenn Ätzammoniak auf Alumium wirkt. — Mit mehreren organischen Materien, insbesondere mit den meisten Pigmenten, bildet die *Alaunerde* einige unlösliche Verbindungen und ist daher die gewöhnlichste *Grundlage der Mahlerfarben* (Lackarten) und der wirksamste Bestandtheil der meisten *Beitzmittel* (Alaun) in der Färberei.

Die *salpeters. Alaunerde*, durch Auflösen des Thonerdehydrats in Salpeters. darstellbar, ist schwer krystallisirbar, leicht zerfliesslich und ohne Anwendung. — Man kennt noch *keine* Verbindung von *Alumium* mit *Kohlenstoff*, auch *keine kohlens. Alaunerde*. Beim Fällen der Alaunerdesalze mit kohlens. Alkalien entweicht die Kohlens. unter Aufbrausen und das Alaunerdehydrat fällt gewöhnlich mit etwas kohlens. Alkali zu Boden (sich die Bereitung der Alaun-

Digitized by Google

erde). Auch die Blaus. verbindet sich mit der Alaunerde nicht. Das *Bor* ist mit *Alumium* noch *nicht* verbunden worden und die *Verbindungen* der *Bors.* mit der *Alaunerde* werden nicht gebraucht. — Im Phosphordampfe verbrennt das Alumium mit lebhaftem Lichte zu einer dunkelgrauen, pulverigen, in Wasser, in Phosphorwasserstoffgas und Alaunerde zersetzbaren Pulver, *Phosphoralumium.* Die *phosphors. Alaunerde* kommt in der Natur als *Wawellit* vor. — Bringt man Schwefelblumen auf stark glühendes Alumium, so erhält man unter Feuererscheinung das *Schwefelalumium*, eine schwarze, mit Wasser schnell zerlegbare Masse, welche noch an der Luft unter Hydrothiongasbildung und in Wasser unter Aufbrausen in graue Thonerde zerfällt. (Die Hauptbestandtheile des Ultramarins sind Schwefel und Alaunerde).

231. Die schwefels. Alaunerde oder Thonerde *(Sulfas Aluminae s. aluminicus, Alumina sulfurica* $\dot{Al}\dddot{S}\dot{H}^6 = 181{,}8373$,

durch Auflösen des Alaunerde-Hydrats in verdünnter Schwefels., durch Digestion des reinen Thons mit verdünnter Schwefels., oder des Thons mit Eisenvitriol und Wasser und Verdampfen der gesättigten filtrirten Lösungen darstellbar, krystallisirt schwierig in perlmutterglänzenden weissen Blättchen, die an der Luft beständig sind, sauer reagiren, einen süsslich-schrumpfenden Geschmack haben, in Wasser leicht und bis zur Syrupdicke löslich sind und in der Hitze zerlegt werden. Schon bei gelinder Wärme verlieren sie ihr Krystallwasser und verwandeln sich in eine weisse poröse Masse, *wasserfreie, einfach schwefels. Alaunerde*, die in Wasser unlöslich ist, durch Liegen an der Luft aber wieder löslich wird; in der Glühhitze verlieren sie auch die Schwefels. und verwandeln sich in reine Alaunerde. Einfache schwefels. Alaunerde fällt das Kali aus seinen Lösungen, indem es damit den schwer löslichen Alaun bildet. — Der *Aluminit* ist *basisch-schwefels. Alaunerde*, welche aus der einfach schwefels. Alaunerde durch in geringer Menge zugesetztes Ammoniak gefällt werden kann, aus $\dot{Al}^3\dddot{S}\dot{H}^9$ besteht und ein weisses geschmackloses, in Wasser unlösliches Salz ist. — Wird der einfach schwefels. Alaunerdelösung schwefels. Ammoniak; einer sauren schwefels. Alaunerdelösung reiner Ammoniak bis zur Neutralisation,

Digitized by Google

oder ein Ammoniaksalz (gefaulter Harn) zugesetzt, so fällt ein weisses Pulver zu Boden (Alaunmehl), welches beim Wiederauflösen und Krystallisiren den *Ammoniak-Alaun* $\dot{N}\dot{H}^3\dot{S}\ddot{A}l\dot{S}^3 + 24\dot{H} = 556{,}0964$, der Lackmus röthet, in der Hitze unter Verlust des Krystallwassers eine poröse, schwammige Masse, gebrannten Alaun, bildet, und in starker Glühhitze den schwefels. Ammoniak und die Schwefels. verliert und reine Alaunerde zurücklässt. Er kommt bei Tschermig in Böhmen natürlich vor.

Mit Selen verbindet sich das Alumium in der Glühhitze unter Feuererscheinung und liefert ein dem Schwefelalumium analoges *Selenalumium*. Mit der *Selens.* und *Hydroselens.* bildet die *Alaunerde* Salze. — In dem Chlorgase verbrennt stark erhitztes Alumium zu *Chloralumium*, welches in grösserer Menge gewonnen wird, wenn man ein inniges Gemenge von Alaunerdehydrat, Kohlenpulver und Zucker mit Öl zu einem Teige anreibt, diesen in verschlossenen Gefässen verkohlt, und über die verglimmerte kohlige, in einer Porzellanröhre glühende Masse trocknes Chlorgas leitet. Hierbei entweicht die Kohle mit dem O. der Alaunerde als Kohlenoxydgas und das *Alumiumchlorid* $\ddot{A}l\dot{C}l^3$ geht in die Vorlage über, und stellt eine dichte, blassgrünliche, durchscheinende, leicht schmelzbare und flüchtige Masse dar, die an der Luft raucht, nach Salzs. riecht, sodann schnell zerfliesst und in Wasser unter starker Wärmeentwicklung in salzs. Alaunerdelösung umgewandelt wird. Durch Kalium wird in der Hitze das Alumium ausgeschieden. Die *salzs. Alaunerde*, durch Auflösen von Alaunerdehydrat in Salzs. leicht darstellbar, ist nicht krystallisirbar, reagirt sauer, zerfliesst an der Luft, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und zerfällt in der Hitze in salzs. Gas und reine Alaunerde, welche zurückbleibt. — Die *basische* und *neutrale flusss. Alaunerde* ist, so wie die *borflusss.* und *kieselflusss. Alaunerde*, von Berzelius dargestellt worden. — Die *kieselsaure Alaunerde* kommt in der Natur als Andalusit, Cyanit, Staurolith u. s. w. in geringerer Menge, mit andern Erden und Metalloxyden verbunden in ganzen Lagern vor. Jene *Thonarten*, welche grösstentheils *kiesels. Thonerdehydrat* mit wenigen Beimengungen sind, liefern nach dem Grade ihrer Reinheit und Güte *Porzellanerde*, *gemeinen Töpferthon* oder *Letten* und *Lehm*. Diese Erdarten fühlen sich fettig an, bilden mit Wasser, in welchem sie sich zertheilen, einen knetbaren Teig, aus dem sich verschiedene Gegenstände formen lassen, die sodann in der Hitze das Wasser verlieren, erhärten oder zusammensintern, dabei ihre

Digitized by Google

Form und selbst im Wasser ihren Zusammenhang behalten. Die bloss erhärtenden thönernen Gegenstände schwitzen Wasser durch und müssen daher meistens durch einen schmelzbaren Überzug, Glasur genannt, erst wasserdicht gemacht werden. Die im Feuer zusammensinternden Thonarten glasiren sich selbst durch oberflächliches Schmelzen oder erlangen durch einen geringen Zusatz von Feldspath (kiesels. Alaunerdekali), Gips, Kalk oder Kochsalz den nöthigen Grad der Schmelzbarkeit. Man unterscheidet daher nach der Beschaffenheit der Erden, der Glasur und der Art ihrer Zubereitung *Porzellan* und *Steingut* (aus mehr oder weniger reiner kiesels. Thonerdehydrat bereitete, im Feuer bis zum oberflächlichen Schmelzen geglühte oder gefrittete und durch obige Schmelzmittel, oberflächlich verglaste Geschirre), *Fayence, Majolica, Steinzeug* (mit undurchsichtiger, milchweisser, emailartiger Glasur (Zinn und Blei haltig) überzogene, aus Thon verfertigte, erhärtete Töpferwaaren), *ordinäre Töpfergeschirre* (dieselbe Grundlage mit durchsichtiger Bleiglasur). Die letzteren Geschirre sind wegen der Giftigkeit ihres Verglasungsmittels nicht selten die Quelle mancher Krankheiten. Die Töpfer selbst erliegen häufig den Folgen der Vergiftung durch Bleidämpfe. Enthält die Glasur zu viel Bleiglätte oder ist diese nicht gehörig eingebrannt, so lösen die in solchen Gefässen gekochten oder aufbewahrten säuerlichen oder salzigen Getränke und Speisen leicht das Bleioxydul auf, und erlangen dadurch eine der Gesundheit höchst nachtheilige Beschaffenheit. Durch wiederholtes Kochen von starkem Essige in derlei Geschirren und durch Untersuchung der Flüssigkeit mit den entsprechenden Reagentien kann man sich von ihrer Unschädlichkeit überzeugen. In verdächtigen Getränken wird das Blei leicht durch seine Reactionen erkannt; auch in dem flüssigen Theile solcher Speisen ist es ohne Schwierigkeit aufzufinden, und die festen Theile derselben liefern beim Ausglühen in einem Schmelztiegel das Blei als Metallkorn. Manchmal ist der verglasenden Masse zufällig oder absichtlich Arsen beigemischt, daher man bei ihrer Prüfung stets auch darauf zu denken hat.

Glycium *(Beryllium)* Be = 23,1479.

232. Das *Beryllium*, das Radical der Beryll-, Süss- oder Glycin-Erde, wurde im J. 1828 von Wöhler rein dargestellt, und zwar aus dem Chlorberyllium mit Kalium auf dieselbe Weise wie das Alumium. Es ist ein dunkelgraues, die El. isolirendes, unschmelzbares Pulver, welches unter dem Polirstahle dunklen Metallglanz annimmt und an der Luft und in Wasser keine Veränderung erleidet, daher auch mit letzterem ausgewaschen werden kann. Bis

Digitized by Google

zum Glühen in Berührung mit der Luft erhitzt, verbrennt es mit starker Lichtentwicklung zu Beryllerde. Durch Säuren und Alkalien wird es unter Hydrogengasentwicklung aufgelöst, nur von Ammoniak wird es nicht oxydirt. Die *Beryllerde* $\dot{B}e = 96{,}2958$ kommt in geringer Menge im Mineralreiche als Smaragd, Beryll, Euklas mit Alaunerde und Kiesels. vor und wurde von Vauquelin im J. 1798 entdeckt. Sie wird aus den Beryllen durch Aufschliessen derselben mit Alkalien, auf trocknem Wege, durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Salzs., und, nachdem die Kiesels. durch Abdampfen und Wiederauflösen der trocknen Salzmasse in Wasser entfernt ist, durch Fällung mit Ammoniak in Verbindung mit Alaunerdehydrat, sodann durch die Behandlung dieses ausgewaschenen Niederschlages mit kohlens. Ammoniaklösung und durch die Destillation der erhaltenen Flüssigkeit als trockne kohlens. Beryllerde, und endlich durch Ausglühen derselben in reinem Zustande erhalten. — Sie ist ein weisses, geschmackloses Pulver, von 2,96 spec. Gew., bildet mit Wasser ein *Hydrat* und mit Säuren die *Beryllerdesalze*, welche farblos, in Wasser grösstentheils löslich sind, dabei einen süssen Geschmack haben, Lackmus röthen und durch Alkalien gefällt werden; der Niederschlag ist aber im Überschusse der reinen, fixen und kohlens. Alkalien wieder löslich. Mit flusss. Kali liefern sie blättrige kleine Krystalle, *flusss. Beryllerde-Kali.* Mit dem *Phosphor*, *Schwefel*, *Selen* und *Chlor* hat man das Beryllium bereits verbunden, und dadurch den entsprechenden Alumiumverbindungen analoge Körper erhalten. Früher war der Smaragd ein nicht selten gebrauchtes Arzneimittel.

Thorium *(Thorium)* Th = 74,4900.

233. Das *Thorium* wurde von Berzelius im J. 1829 in einem neuen Fossil, *Thorit* genannt, entdeckt und wird entweder aus dem Chlorthorium mit Kalium oder aus dem Fluorthoriumkalium mit Kalium ausgeschieden. Es wird als dunkelbleigraues, ziemlich schweres, die El. isolirendes Pulver, welches unter dem Polirstahl metallglänzend wird und feuerbeständig ist, erhalten. Durch Wasser erleidet es keine Veränderung; an der Luft verbrennt es mit blendendem Lichte zu Thorerde. Die *Thorerde* Th = 84,4900 wird durch Auflösen des Thorits in Salzs., Fällung der Metalle mit Schwefelwasserstoff, Fällung des Filtrats mit Ammoniak, Auflösen des ausgesüssten Niederschlags in verdünnter Schwefels., Verdampfen der Flüssigkeit bis fast zur Trockne, Waschen des Salzes mit kochendem Wasser und Glühen des ungelösten Rückstandes dargestellt. Sie ist ein weisses, geschmacklo-

Digitized by Google

ses, unschmelzbares Pulver, welches aber in der Hitze zu einer harten Masse zusammensintert und dann ein spec. Gew. von 9,402 hat. Mit Wasser bildet sie das *Thorerdehydrat* und mit Säuren die *Thorerdesalze*, jedoch nur im Hydratzustande, denn die geglühte ist nur in conc. Schwefels. löslich. Diese Salze sind farblos, theils löslich, theils unlöslich in Wasser; die löslichen haben einen schrumpfenden, herben Geschmack und ihre Lösungen trüben sich nicht selten beim Erhitzen. Durch Alkalien wird Thorerdehydrat gefällt, welches in den überschüssigen kohlens. Alkalien wieder löslich ist, durch Oxalsäure und eisenblaus. Kali werden sie weiss gefällt; starres schwefels. Kali trübt sie langsam. Mit *Phosphor*, *Schwefel*, *Chlor* hat man das Thorium verbunden, wobei Feuererscheinung wahrgenommen wurde. Hat bis jetzt keine Anwendung.

Yttrium *(Yttrium)* Y = 40,1840.

234. Das *Yttrium* (Radical der Yttererde) ist zuerst von Wöhler analog dem Beryllium, rein dargestellt worden und bildet metallisch-glänzende Schuppen, die, ausgewaschen, ein eisenschwarzes, schimmerndes Pulver geben. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Wasser. In Berührung mit der Luft erhitzt, entzündet es sich in der Glühhitze und verbrennt zu weisser Yttererde; in Oxygengas verbrennt es mit sehr glänzendem Lichte. In verdünnten Säuren löst es sich leicht, in Ätzkalilösung nur schwierig, in beiden unter Hydrogenentwicklung, auf; von Ammoniak wird es nicht angegriffen. Die *Yttererde* Ẏ = 50,1840 ist bisher nur in seltenen Mineralien, als im Ytterit, Orthit, Pyrorthit, Yttertantalit, Yttercerit, im flusss. Yttererde-Cerium und im neut. flusss. Cerium gefunden worden und wurde im J. 1794 von Gadolin entdeckt. Sie ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, welches ein spec. Gew. über 4 hat, mit Wasser ein *Hydrat*, mit Säuren die *Yttererdesalze* bildet, die einen süsslichen, herben Geschmack haben, zum Theil krystallisirbar sind, durch Alkalien die Yttererde fallen lassen, welche nur im Überschuss der Kohlens. besonders des kohlens. Ammoniaks wieder löslich ist.

Cerium Ce = 57,4718.

235. Das *Cer*, *Cerer (Cererium)* ist von Mosander am reinsten auf folgende Art dargestellt worden. Man erhitzt Chlorcerium mit Kalium, die Zersetzung erfolgt plötzlich mit heftiger Wärmeentwicklung. Die erhaltene braune Masse wird mit Alkohol von 0,850 spec. Gew. so schnell als möglich ausgewaschen und der Rückstand in der Guerike'schen Leere getrocknet. Es ist dann ein

Digitized by Google

chocoladebraunes, durch Reiben stahlgraues Pulver, das schon durch die Feuchtigkeit der Luft oxydirt wird, und desshalb beständig nach Hydrogengas riecht. Es oxydirt sich in Wasser und zwar bei + 90° mit derselben Heftigkeit, wie in wässrigen Säuren. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Lebhaftigkeit zu Ceriumoxyd. Es verpufft mit chlors. und salpeters. Kali. Die *Ceriumoxyde* wurden 1803 gleichzeitig von Klaproth und von Hisinger und Berzelius entdeckt, und das eine von Klaproth als Ochroiterde beschrieben. Vauquelin stellte zuerst ihr Radical im unreinen Zustande dar. Sie kommen sehr selten in Cerit, Ytterocerit, Gadolinit, Orthit, Pyrorthit, Allanit, in dem basisch. flusss. Cerium und dem flusss. Yttererde-Cerium vor. Das *Ceriumoxydul, Ceroxydul* $\dot{C}e = 67{,}4718$, ist ein weisses Pulver, welches mit den Säuren süssschmeckende *Ceroxydulsalze* bildet; das *Ceriumoxyd, Ceroxyd* $\ddot{C}e = 144{,}9536$ ist lichtbraun, bildet sich durch höhere Oxydation des Oxyduls an der Luft und ist in Säuren nur wenig auflöslich. — Das Cerium bildet mit Kohlenstoff das schwarze, spröde, an der Luft sich selbst entzündende und zu braunem Oxyde verbrennende *Kohlenstoffcerium*. Das *Phosphorcerium* ist von Berzelius und Hisinger dargestellt worden. — Mit dem *Schwefel* lässt sich das *Cer* in mehreren Verhältnissen vereinigen. Es verbrennt im Schwefeldampfe und wird durch Zersetzung des kohlens. Ceroxydules mit Kohlensulfiddampf in der Glühhitze und durch Zusammenschmelzen von Ceroxyd mit überschüssiger Schwefelleber dargestellt. — Leitet man über glühendes selens. Ceroxydul Hydrogengas, so erhält man das *Selencerium*. — Wird über, in einer Röhre erhitztes, Schwefelcerium trocknes Chlorgas geleitet, so bleibt das *Chlorcerium* in der Röhre, während Chlorschwefel übergeht. Lässt man dann sogleich über das Chlorcerium Kaliumdämpfe strömen, so erhält man das reine Cerium. — Das *Fluorcerium* kommt natürlich vor und man hat durch die Kunst ein einfach und doppelt Fluorcerium dargestellt.

Arsen *(Arsenicum)* As = 47,0042.

236. Das *Arsen, Arsenik*, auch Scherbenkobalt, Fliegengift, *Cobaltum crystallisatum* (der Materialisten und älteren Apotheker), *Regulus Arsenici*, wurde zuerst im J. 1694 von Schröder und im J. 1733 von Brandt in reinem Zustande dargestellt. Das Arsen findet sich in der Natur ziemlich häufig, gediegen; mit andern Metallen, wie als Arsen-Antimon, Arsen-Kobalt, Arsen-Nickel, Arsen-

Digitized by Google

Silber; dann im Schwefelarsen, das den Alten schon bekannt war, und in sehr vielen andern sehr zusammengesetzten Erzen, wie im Mispickel, Glanzkobalt, Kupferfahlerz, Nickelspiessglanz, Nickelglanz und Tennantit; oxydirt als Arsenikblüthe (arsenige Säure) und als Arsensäure mit Kalk, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd. — Das Arsen wird *im Grossen* durch Sublimation des Arsenikkieses, welcher aus Arsen, Schwefel und Eisen besteht, in röhrenförmigen Retorten gewonnen (wobei Schwefeleisen zurückbleibt, während das Arsen bei der Glühhitze sich sublimirt). Durch Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure (weisses Arsen) und Kohle oder schwarzem Fluss in einer Retorte oder in einem Tiegel, auf welchen ein umgestürzter Tiegel gekittet wird, erhält man *im Kleinen* das Arsen, welches durch gelindes Erhitzen bei abgehaltener Luft von anhängendem weissen Arsen und Schwefelarsen, die sich verflüchtigen, gereiniget, und durch nochmalige Sublimation von den vielleicht noch beigemengten fixeren Metallen getrennt wird.

237. Das *reine Arsen* ist lichtbleigrau, stark metallglänzend, von blättrigem Gefüge, krystallisirt in Octaëdern, Tetraëdern, Säulen, deren Kernform das Rhomboëder ist, hat ein spec. Gew. von 5,95 nach Guibourt, von 5,70 nach Berzelius, ist sehr spröde und leicht zerreiblich, isolirt die El. nach Liebig, riecht beim Reiben unangenehm, ist geschmacklos, wahrscheinlich auch nicht giftig. Es verdampft bei geringer Hitze (+ 180°) vor dem Schmelzen; schmilzt nur in verschlossenen Gefässen bei einem starken Drucke noch unter der Glühhitze und lässt sich dann in Formen giessen. Es hat in manchen Beziehungen und insbesondere in mehreren Verbindungen, viele Ähnlichkeit mit dem Phosphor und den entsprechenden Combinationen desselben. Das metallische Arsenik wird in der Medizin nicht benutzt; es wirkt nur dann giftig, wenn es sich im Darmcanal oxydirt. Mit Kupfer, Platina und Zinn dient es zur Verfertigung der Spiegeltelescope.

Digitized by Google

238. Das Arsen hat grosse V. zum O. Es oxydirt sich schon bei gewöhnlicher T. an der Luft, läuft dabei anfangs pfauenschweifig an, und verwandelt sich nach und nach oberflächlich oder ganz in ein grauschwarzes Pulver (Fliegenpulver, *poudre aux mouches)*, welches beim gelinden Erhitzen oder bei der Digestion mit Wasser in arsenige Säure, die entweicht oder aufgelöst wird, und Arsen, das zurückbleibt, zerfällt und von Proust für *ein Gemenge von arseniger Säure mit Arsen*, von Berzelius für ein *Suboxyd des Arsens* gehalten wird. Wird mit Wasser befeuchtetes Arsen in einem Mörser gestossen, so entzündet es sich nicht selten und verbrennt mit Verbreitung höchst giftiger Dämpfe.

239. Arsenichte Säure *(A. arsenicosum)* $\dddot{As}$ s. $\dddot{A}$ = 124,0084 — 75,808 $\dddot{A}$ + 24,1920.

Die *arsenige Säure*, *weisses Arsenikoxyd*, *Hüttenrauch*, *Arsenikblumen*, *weisser Arsenik (Arsenicum album)* ist seit dem 11. Jahrh. bekannt und kommt in der Natur in regelmässigen Octaëdern oder vierseitigen Prismen oder feinen Nadeln (als Arsenikblüthe) krystallisirt vor, findet sich aber auch pulverförmig oder in kleinen Stücken und zwar in den Erzstufen des gediegenen Arseniks, in der Solfatara, oder an der Oberfläche zersetzter Lavaarten. — Das Arsen verflüchtiget sich beim Erhitzen und seine Dämpfe verwandeln sich in Berührung mit der Luft in weisse, nach Knoblauch riechende, im Dunklen leuchtende Nebel, in starker Hitze entzündet es sich und verbrennt mit blassblauer Flamme sodann gänzlich zu arseniger Säure, welche ebenfalls durch Behandlung des Arsens mit wässrigen Säuren und in der Hitze mit Alkalien erhalten wird. Im Grossen gewinnt man die arsenichte Säure, als Nebenproduct beim Rösten der Kobalterze (Blaufarbenwerke) in Öfen, die mit langen gekrümmten Rauchfängen (Giftfängern) versehen sind und zwar entweder in Gestalt eines Mehles (Giftmehl) oder als glasar-

Digitized by Google

tige Masse. Die noch mit metallischem Arsen gemengte und mit Schwefelarsen verunreinigte Säure wird durch wiederholte Sublimation mit etwas Kali gereiniget.

240. Die *arsenichte Säure* ist entweder ein weisses zartes Pulver oder eine glasartige, spröde, im frischen Zustande *durchsichtige*, durch die Feuchtigkeit der Luft allmälig *undurchsichtig porzellanartig werdende Masse* mit muschligem Bruche, oder ein in durchsichtigen Nadeln in regelmässigen Tetraëdern und Octaëdern krystallisirter Körper. Ihr spec. Gew. ist nach Guibourt 3,7386, wenn sie durchsichtig, und 3,9095, wenn sie undurchsichtig ist. Sie röthet feuchtes Lackmuspapier, hat einen schwachen, süsslichen Geschmack und ist das stärkste mineralische Gift, tödtet nicht allein alle Thiere von den Infusorien bis zu den Säugethieren herauf, sondern zerstört auch das Leben der Pflanzen. Sie ist flüchtiger als das Arsen selbst, indem sie sich bei einer noch niedrigeren T. in weissliche und geruchlose Dämpfe verwandelt; sie lässt sich nur bei verstärktem Drucke oder bei plötzlich einwirkender Hitze schmelzen. Ihre Dämpfe verdichten sich an kalten Körpern (Kupferplatte) zu einem schön weissen Pulver, welches sich sammeln lässt; werden sie eingeathmet, so erregen sie Angstgefühl, Erbrechen, Zittern, verursachen Erstickung. Mit glühender Kohle in Berührung gebracht, wird sie desoxydirt, das in Dampfform ausgeschiedene Metall verbrennt aber in Berührung mit der Luft sogleich wieder, wodurch ein knoblauchartiger Geruch verbreitet wird und weisse Nebel entstehen. Ausser der Kohle und den kohlehaltigen Körpern wird sie auch durch H. Schwefel, Phosphor und m. a. brennbare Körper bei gelinder Erhitzung, so wie durch rothglühendes Kupfer- oder Eisenblech desoxydirt; wird hiebei die Hitze verstärkt und der Luftzutritt abgehalten, so erhält man das Arsen sublimirt, als Metallspiegel. Die arsenichte Säure hat nur geringe V. zum Wasser, sie löst sich darin bei gewöhnlicher T. nur sehr langsam und in geringer Menge auf, leichter ist sie in kochendem Wasser löslich und bleibt beim Erkalten einer solchen Lösung auch in

Digitized by Google

ziemlicher Menge gelöst. Nach Guibourt löst sich ein Theil durchsichtige Säure in 103 Th. W. bei 15° auf, während die undurchsichtige sich schon in 80 Th. auflöst; letztere löst sich in 7,72, erstere in 9,33 Th. kochenden W. auf; die kochendheiss gesättigten und abgekühlten Lösungen halten 1 Th. der durchsichtigen in 55,06, der opaken in 33,52 Th. zurück, während die übrige Säure herauskrystallisirt. Diese *Lösung* ist farb- und geruchlos, röthet den Lackmus, jedoch schwach; ist aber noch giftiger, als das starre weisse Arsenik. — Die arsenige Säure zeigt wenig V. zu den übrigen *Säuren*, sie löst sich in ihnen oft weniger leicht, als in Wasser, bildet mit ihnen keine salzartigen Körper und ihre lose Verbindung zerfällt oft schon beim Erkalten einer heissen Lösung. — Mit den *Basen* bildet die arsenichte Säure die *arsenichtsauren Salze;* ihre V. zu denselben ist aber auch gering, da diese Salzlösungen zum Theil schon durch die Kohlens. zersetzt werden und ein weisses Pulver absetzen. Die arsenigsauren Salze, *Arsenites*, verbreiten auf glühenden Kohlen weisse, nach Knoblauch riechende Nebel. — Die arsenige Säure wird in den Künsten zur Darstellung des Scheel'schen oder Mitis-Grüns, zur Beförderung der Glasbildung benützt, macht nicht selten einen Bestandtheil mancher Firnisse, dient zum Vergiften der Ratten und Mäuse, zum Conserviren ausgestopfter Thiere u. dgl. m., und wird als äusserliches und innerliches Arzneimittel, aber immer in Verbindung mit andern Körpern angewendet. (Rousselot's Pulver, *Causticum arsenicale* des *frère Côme*, Hellmund'sche Salbe, Fowler's mineralische Tinctur, Harrless Fiebertropfen, Pillen von Tanjore gegen den Biss giftiger Schlangen (Russel) u. s. f.).

Die Erscheinungen einer Vergiftung mit weissem Arsenik sind zwar nach dem Grade derselben verschieden, die gewöhnlichsten sind aber Schmerzen im Magen, Angstgefühl, brennende Hitze im Unterleib mit einem unerträglichen Durst, Erbrechen, Kolikschmerzen, bisweilen Durchfall, wobei der Mastdarm wund wird, kalter Schweiss, Ohnmachten, Krampf in den Extremitäten,

Digitized by Google

Besinnungslosigkeit, Zuckungen, welchen sodann alsbald der Tod folgt. Der Leichnam schwillt stark auf und fault eben so schnell wie jede andere Leiche unter denselben Luft- und Temperaturverhältnissen. Der Magen ist gewöhnlich stellenweise geröthet, angefressen und seine Schleimhaut zerstört, jedoch nicht immer. Die Gefässe des Gehirnes sind mit Blut überfüllt, nicht selten hie und da geborsten. Man kennt bis jetzt noch kein Antidotum des weissen Arseniks, am meisten zu empfehlen ist warmes Zuckerwasser in grosser Menge schnell gereicht, auch die sehr verdünnte *Aqua hydrosulfurata acidula* verspricht einigen, wenn auch nur geringen, Erfolg; Brechmittel, einhüllende schleimige Getränke, Blutegel, Aderlässe, laue Bäder, Bähungen, erweichende Klystiere, krampfstillende und narkotische Arzneien finden sodann nach Umständen ihre Anwendung. Die Wiedergenesung erfolgt gewöhnlich unter vielen und beschwerlichen Zufällen sehr langsam; zu ihrer Beförderung dienen Milch, Grütze, Crême, Reis u. dgl. und schmerzlindernde Getränke.

241. Wegen der so schädlichen Beschaffenheit des weissen Arseniks und seiner häufigen Verwendung ist es wichtig, auch die geringsten Spuren desselben nöthigenfalls auffinden zu können. Die *vorzüglichsten Reagentien* sind: 1. *Schwefelwasserstoffgas*, welches die arsenichte Säure aus seiner Lösung auch ohne Säurezusatz gelb niederschlägt; *wässrige Hydrothionsäure*, welche die Lösung derselben gelb färbt und beim Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag (Schwefelarsen) bewirkt und die *Aqua hydrosulfurata acidula* oder die *Hahnemann'sche Weinprobe*, welche diesen Präcipitat sogleich hervorbringt. Dieser gelbe Niederschlag wird von ähnlich gefärbten durch *seine Auflöslichkeit in Ammoniak* leicht unterschieden. — Die arsenichtsauren Salzlösungen werden zwar durch Hydrothions. nicht gefällt, aber beim Zusatz einer starken Säure oder durch die mit Salzs. bereitete *Aqua hydrosulfurata acidula* erhält man daraus den gelben Niederschlag. 2. Blaues *schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak* fällt aus

Digitized by Google

der wässrigen arsenichten Säure ein gelbgrünes Pulver, arsenichts. Kupferoxyd, Scheel'sches oder Mitis-Grün, welches in freien Säuren und Alkalien löslich ist. Andere Kupferoxydlösungen fällen die arsenichte Säure nur, wenn sie früher mit einem Alkali gesättiget ist, und sind überhaupt nicht so empfindlich. Mit dem Kupferoxyd-Ammoniak gibt aber auch ein Aufguss von nicht gerösteten Kaffeebohnen, Zwiebeln u. dgl. einen gelbgrünen Niederschlag. 3. Durch *Kalkwasser* wird die wässrige Lösung der arsenichten Säure getrübt und es fällt ein weisser Niederschlag (arsenichts. Kalk) zu Boden, der im Überschusse der arsenichten Säure und in freien Säuren überhaupt, so wie in Ammoniak und Ammoniaksalzlösungen sich wieder auflöst. 4. Eine violetrothe Auflösung des *mineralischen Chamäleons* wird durch eine sehr geringe Menge arsenichter Säure sogleich *schmutziggelb* gefärbt; diese Farbenveränderung wird aber auch durch andere Körper, welche sich auf Kosten der Mangansäure oxydiren, hervorgebracht. 5. Eine einfache *galvanische* Kette oder eine *Volta'sche* Säule scheidet das Arsen aus dieser Lösung am — Pol in schwarzen Blättchen aus, welche auf glühende Kohlen gebracht, in nach Knoblauch riechende Dämpfe verwandelt werden. Am + Pol sammelt sich Arsenwasserstoff, der entweicht; daher sehr geringe Mengen Arsen auf diese Weise nicht sicher angezeigt werden. 6. *Salpeters. Silberoxyd* schlägt die *freie arsenichte Säure in weissen Flocken* nieder, während *die arsenichts. Salze dadurch gelb* gefällt werden; wird daher der Silbersalpeterlösung Ammoniak vorher zugesetzt, so wird auch die freie Säure gelb präcipitirt; der Niederschlag (arsenichts. Silberoxyd) löst sich leicht in Essigs., während der gelbe Niederschlag, den das Silberoxyd mit Phosphors. liefert, darin nur schwer löslich ist. 7. *Salpeters. Quecksilberoxydul* schlägt selbst die sehr verdünnten arsenichts. Salzlösungen *gelblichweiss* nieder. 8. *Schwefels. Eisenoxydul* liefert mit arsenichts. Ammoniak einen strohgelben Niederschlag, *schwefels. Eisenoxyd* einen pomeranzengelben; beide Präcipitate sind in Essigs. unauflöslich und daher

Digitized by Google

vom reinen Eisenoxydul und Oxyd leicht zu unterscheiden. 9. Eine *chroms. Kalilösung* wird durch weisses Arsenik *grün gefärbt*, und setzt grünes *Chromoxyd* ab; diese Desoxydation wird aber auch durch andere leicht oxydirbare Körper bewirkt. 10. Die *Jodstärke* wird durch die Lösung der arsenichten Säure anfangs röthlich gefärbt und *verliert* bald *gänzlich ihre Farbe*, wird aber durch conc. Schwefels. wieder blau. 11. Die Körnchen des weissen Arseniks verwandeln sich auf glühenden Kohlen in weisse nach Knoblauch riechende Nebel; fast denselben Geruch verbreitet aber hierbei der Phosphor, Stinkasant u. dgl. m. 12. Wird das Pulver des weissen Arseniks zwischen Kupferplatten erhitzt, so bekommen diese weisse Flecke (Weisskupfer); das Kupfer läuft aber auch für sich allein bei hoher T. weiss an. 13. Wegen der Unzuverlässlichkeit aller dieser (insbesonders einzeln angewandten) Reagentien kann man sich *nur durch die Darstellung des reinen Metalls* von der Gegenwart des Arseniks *volle Gewissheit* verschaffen. Bei der Untersuchung einer der Arsenikvergiftung verdächtigen Leiche ist es daher vor Allem nöthig, in dem Inhalte des Magens und Zwölffingerdarms den weissen Arsenik in Substanz auszumitteln. Man lässt ihn daher ruhig absetzen und schlemmt sodann den Bodensatz sorgfältig mit reinem Wasser, wobei die Arsenikkörnchen leicht zu finden sind. Auf der inneren Haut des Magens und insbesondere in den dunkelroth gefärbten Falten derselben kleben nicht selten mehrere Körnchen, welche sorgfältig gesammelt werden müssen. Findet sich aber auch nur ein Körnchen von 0,01 Gran, so lässt sich dieses nach Berzelius reduciren, indem man es in eine dünne, an einem Ende in ein Röhrchen ausgezogene und dort zugeschmolzene Glasröhre bringt, mit einer $\frac{1}{4}$ Zoll hohen Schichte frisch geglühtem Kohlenpulver (besser mit einem Kohlensplitter) bedeckt, und die Röhre in wagrechter Richtung über einer Weingeistflamme so erhitzt, dass zuerst die Kohle glühend und dann erst das am Ende befindliche Körnchen verflüchtiget wird. Bei dem Durchströmen der Dämpfe durch

Digitized by Google

die glühende Kohle wird die arsenichte Säure zu Arsenmetall reducirt, welches sich als ein dünner Metallspiegel ausserhalb der Flamme an die Wände der Röhre anlegt. Wird aber weder im Magen und in den Gedärmen der Leiche, noch in den durch das Erbrechen des Vergifteten entleerten und geprüften Flüssigkeiten Arsenik in Substanz gefunden, so werden die vorhandenen Flüssigkeiten filtrirt und mit den Reagentien geprüft; oder besser mit Salpetersäure erhitzt, dann filtrirt und das mit Kali neutralisirte Filtrat mit den Reagentien untersucht. Findet sich kein Arsenik, so wird der Magen mit dem Zwölffingerdarm in Ätzkalilauge gekocht, die erhaltene Flüssigkeit mit Salpeters. neutralisirt und das Filtrat auf Arsenik untersucht. Wird durch die Reagentien in einer dieser Flüssigkeiten die Gegenwart des Arseniks erkannt, so wird sie schwach gesäuert und mit Schwefelwasserstoffs. niedergeschlagen. Der sorgfältig ausgetrocknete Präcipitat wird mit schwarzem Flusse (kohlehaltigem kohlens. Kali) gemengt und in einer, an einem Ende in eine Kugel aufgeblasenen, engen Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt. Das reducirte Arsen legt sich über der Kugel in der engen Röhre als Metallspiegel an. Erhält man mit Schwefelwasserstoff eine nur sehr geringe Menge Schwefelarsen so, dass man sie nicht vom Filtrum herabbringen kann, so übergiesst man dieses, nach Berzelius, mit Ätzammoniak und verdampft die Lösung in einem Uhrgläschen bis zur Trockenheit. Diese geringe Menge Schwefelarsen bringt man sodann, nach Liebig, in eine an dem Ende zugeschmolzene enge Glasröhre, darüber eine 2 bis 3 Linien dichte Schichte verkohlten weinsauren Kalk, durch den man, nachdem er vor dem Löthrohre glüht, das Schwefelarsen durchströmen lässt, wobei sich das Arsen über dem Kalke metallisch anlegt. Berzelius lässt den Schwefelarsenik mit Salpeter verpuffen oder verwandelt ihn durch Königswasser in Arseniks., welche er, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, mit Kalkwasser fällt und in einer am Ende zu einer Kugel ausgeblasenen engen Glasröhre mit Kohlenpulver vor dem

Digitized by Google

Löthrohr reducirt. Er lässt auch den Schwefelarsenik durch Erhitzen in einer offenen Glasröhre oxydiren und reducirt die arsenichte Säure, welche sich an die Wände der Röhre anlegt, auf die Weise durch glühende Kohle, dass er ihre Dämpfe, nachdem der neben der arsenichten Säure befindliche Theil der Röhre in ein sehr enges Röhrchen ausgezogen, mit einer Lage Kohle gefüllt und glühend gemacht ist, vorwärts treibt. Man kann das Schwefelarsen in der Hitze mit Eisendraht zerlegen; indessen ist es besser, ebenfalls nach Berzelius, aus Schwefelarsen mit überschüssiger kohlens. Soda und Wasser einen steifen Teig zu bereiten und über denselben, nachdem er in einer an beiden Enden offenen, an dem einen aber in ein Haarröhrchen ausgezogenen Glasröhre allmälig erhitzt worden ist, arsenfreies Hydrogengas so zu leiten, dass sich das metallische Arsen im engeren Theile des Rohres sammelt. Das durch Verpuffen des Schwefelarsens mit Salpeter erhaltene, oder das durch Eindampfen einer weissen Arsenik und Kali haltigen, mit Salpeters. übersäuerten Flüssigkeit zur Trockne und durch Verpuffen des Rückstandes dargestellte Salz in Wasser aufgelöst filtrirt, liefert beim Zusatze von salpeters. Silberlösung einen braunrothen Niederschlag (arseniksaures Silberoxyd), der durch Salzs. in unlösliches Silberchlorid verwandelt wird, während die Arseniks. sich auflöst, geprüft und reducirt werden kann. — Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass bei allen diesen Proben nur ganz reine und insbesondere arsenikfreie Reagentien gebraucht werden dürfen, auch dass, wie Berzelius mit Recht erinnert, jeder Arzt und Chemiker kein gesetzliches Zeugniss über eine solche Untersuchung ausfertige, wenn er nicht selbst bei der Leicheneröffnung gegenwärtig gewesen ist, oder wenn die zu untersuchenden Gegenstände nicht in Gegenwart gültiger Zeugen gesammelt und sogleich mit den Siegeln und den Unterschriften dieser Zeugen versehen worden sind, indem unsere Medizinalgesetze schon lange diess als Norm vorschreiben.

Digitized by Google

Die Arseniksäure *(A. arsenicicum)* $\dddot{A}s = 144{,}0084 - 65{,}280$ As + 34,720 O

wurde im J. 1775 von Scheele entdeckt, kommt in der Natur an Salzbasen gebunden vor und bildet sich beim Verpuffen von Arsen und arsenichter Säure mit Salpeter und chlors. Kali, beim Auflösen der arsenichten Säure in Königswasser und Chlor. Sie wird daher gewöhnlich durch Destillation eines Gemisches von arsenichter Säure, Salzs. und Salpeters. durch Abdampfen des syrupsdicken Rückstandes in der Retorte bis zur Trockne und gelindes Glühen rein dargestellt. — Sie ist fest, weiss, nach Mitscherlich krystallisirbar, geruchlos, von scharf saurem metallischen Geschmack und sehr giftig; ihr spec. Gew. ist 3,391; sie röthet Lackmus stark. In geschlossenen Gefässen schmilzt sie bei schwacher Rothglühhitze, wird durchsichtig und glasartig, in starker Rothglühhitze wird sie in weisses flüchtiges Arsenik und Oxygengas zersetzt. Auf glühenden Kohlen schwillt sie auf, wird undurchsichtig und zerfällt in, unter Verbreitung von Knoblauchgeruch wieder verbrennendes, Arsen und, mit der Kohle sich vereinigendes, Oxygen. Wird sie mit Kohle und Kali gemengt in verschlossenen Gefässen geglüht, so liefert sie metallisches Arsen. — Die Arseniksäure zieht schon an der Luft begierig Feuchtigkeit an und ist leicht in Wasser löslich (1 Th. in 6 Th. kalten und 2 Th. heissen W.); 4 Th. Wasser halten nach Vogel in der Kälte 10 Th. Arseniks. zurück, eine solche Lösung hat ein spec. Gew. von 2,55 und 0,71 Proc. wasserfreie Säure, ist farblos, durchsichtig, höchst giftig und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Die concentrirte Lösung wird durch Zucker roth gefärbt und setzt nach Mitscherlich grosse leichtzerfliessliche Krystalle ab. — Die Arseniks. liefert mit Basen giftige *arseniks. Salze, Arsenates.* Ihre V. zu denselben ist zwar grösser als jene der arsenichten Säure, indessen ist sie nicht immer im Stande bei gleichen M. Gew. dieselben zu neutralisiren, daher reagiren mehrere dieser Salze alkalisch, während die mit zwei M. Gew. Säure saure Reaction zeigen. Die arseniksauren Salze sind mit den entsprechenden phosphors. isomorph, verbreiten auf glühende Kohlen gestreut Knoblauchgeruch und liefern mit Kohlenpulver gemengt und in einer Glasröhre erhitzt, metallisches Arsen. Ihre Lösungen werden von *Schwefelwasserstoffgas sogleich*, von *tropfbarer Hydrothions.* aber erst *nach einiger Zeit gelb*, von *Kalkwasser weiss*, von *schwefels. Kupferoxyd blassblau*, von *schwefels. Eisenoxydul, essigs. Zinkoxyd* und *essigs. Bleioxyd weiss*, von *salpeters. Silberoxyd braunroth gefällt.* Mangans. Kali und Jodstärke wirken nicht darauf.

Digitized by Google

Mit dem H. gibt das Arsen eine starre und eine gasförmige Verbindung. — Das *Arsenhydruret, der starre Arsenwasserstoff* = AsH^3 erscheint beim Zusammentreffen von Arsenkalium mit Wasser als eine chocoladebraune pulvrige oder flockige Materie, welche in der Hitze in Arsen und Hydrogen zerfällt. — Das *Arsenwasserstoffgas* = AsH^3 erzeugt sich bei der Auflösung des Zinkes in wässriger Arseniks., bei der Lösung arsenhaltigen oder mit fein gepulvertem Arsen gemengten oder mit Arsen legirten Zinkes, Zinnes oder Eisens in Salzs, oder verdünnter Schwefelsäure, bei der Behandlung des Arsenkaliums oder arsenhaltigen Antimonkaliums mit Wasser; nach Hünefeld entwickelt es sich aus den mit Arsenik vergifteten Leichen und in den mit Scheel'schem Grün und thierischem Leim bemalten, besonders feuchten Zimmern. — Es ist ein farbloses, stinkendes und durch seinen widerlichen Geruch schon Ekel erregendes Gas, das, selbst mit viel Luft gemengt, geathmet höchst giftig ist. Diejenigen, welche bei seiner Untersuchung nur sehr kleine Mengen davon eingeathmet haben, wurden von Abgeschlagenheit, Angst, Schwindel, Ekel, Erbrechen und Stuhlverhaltung gequält, der eifrige Gehlen wurde aber getödtet. Den Ersteren verschafften die *Aqua hydrosulfurata* und Thee Erleichterung. Das spec. Gew. dieses Gases ist 2,6946. Bei einer Kälte von — 30°C wird es tropfbarflüssig; beim Erhitzen zerfällt es aber bald in Hydrogengas und Arsen. An der Luft ist es leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Verbreitung von Knoblauchgeruch und Absatz bräunlichen Arsens zu arsenichter Säure und Wasser. Mit Oxygengas gemengt bildet es eine Knallluft, die braunes Arsen absetzt. Mit Chlorgas verbrennt es zu Salzsäure und setzt Arsenhydruret ab. Die meisten Salzlösungen leicht reducirbarer Metalle zersetzen es, wässrige Sublimatlösung bildet damit durch wechselseitige Zerlegung anfangs Kalomel und arsenichte Säure, später Quecksilber und Arsen. Der Phosphor und Schwefel zerlegen es in der Hitze. Vom Wasser wird es nur in geringer, von Terpentinöl aber in grosser Menge absorbirt. Es muss den stärksten Giften beigezählt und wegen seiner nicht seltnen zufälligen Entstehung vom Apotheker und Arzte wohl beachtet werden. — Man kennt keine Verbindung von Arsen und Stickstoff. Das arsenichtsaure und arseniksaure Ammoniak ist mit den phosphorigs. und phosphors. Ammoniak isomorph. — Mit dem Kohlenstoff ist das Arsen noch nicht verbunden worden. Mit dem Phosphor lässt sich das Arsen durch Zusammenschmelzen ohne Schwierigkeit verbinden. Werden dabei von beiden gleiche Theile genommen, so erhält man einen schwarzbraunen, krystallinischen, metallisch-glänzenden *Phosphorarsenik*, welcher aus 13,987P + 86,013 As. besteht.

Digitized by Google

Mit dem Schwefel ist das Arsen in allen Verhältnissen durch Zusammenschmelzen vereinbar; von den Verbindungen in bestimmten Proportionen kommen zwei in der Natur vor. Das *rothe Schwefelarsen, Realgar, Sandarach, Arsenikrubin, rothes Orpin, Rubinschwefel, Risigallum, Zarnik, Arsenicum rubrum* AsS^3. $\ddot{A}s = 134{,}2414$ findet sich in der Nähe von Vulkanen und wurde schon von den Alten als Arzneimittel benützt. Durch die Kunst erhält man es beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit überschüssigem metallischen Arsen oder arsenichter Säure, im Grossen durch Destillation des Schwefelkieses mit Arsenkies. Das natürliche, welches nach Klaproth aus 68 As + 31 S besteht, wird in schiefen rhombischen Säulen oder Nadeln krystallisirt in Sachsen, Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen, auf dem St. Gotthardt, auf den Vogesen, in China und Japan gefunden; das künstliche ist eine feste, spröde, halbdurchsichtige Masse. Es hat eine rubin- oder braunrothe Farbe, mit muschlichem Bruche, liefert ein orangegelbes Pulver, ist geruch- und geschmacklos, hat ein spec. Gew. von 8,334, wird beim Reiben negativ-elektrisch, lässt sich leicht schmelzen und verflüchtigen. — An der Luft entzündet, verbrennt es zu schwefliger und arsenichter Säure; mit Salpeter verpufft es unter sehr glänzender Lichtentwicklung (24 Th. Salpeter, 7 Th. Realgar und 2 Th. Schwefelblumen zusammen entzündet, geben das bengalische Feuer); in Ammoniak und in den Laugen der fixen ätzenden Alkalien ist es auflöslich. Es wird in China zur Verfertigung von Gefässen verwendet, in welchen der Weinessig purgirende Eigenschaften bekommt; bei uns dient es zur Bereitung mancher Firnisse. Das *Operment, gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, gelbes Arsenik, gelbes Realgar, Auripigmentum, Arsenicum citrinum* AsS^3 s. $\ddot{A}s =$ 164,3579 kommt ebenfalls in der Natur vor und wurde von den Alten unter dem Namen Arsenicon als Arzneimittel gebraucht. Künstlich wird es durch Fällung einer wässrigen, mit Salzs. versetzten arsenichten Säure mit Schwefelwasserstoffgas dargestellt und beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit rothem Schwefelarsen erhalten. Das natürliche wird in Ungarn, Siebenbürgen und in einem grossen Theile des Orients in Massen von biegsamen, glänzenden Blättern, bisweilen in undeutlichen säulenförmigen Rhomben krystallisirt gefunden und besteht nach Klaproth aus 62 As + 38 S; das künstliche ist schön citronengelb (königsgelb) oder orangegelb, pulverig oder eine zusammenhängende Masse. Es ist geschmacklos, hat ein spec. Gew. von 3,48, wird durch Reiben negativ elektrisch, ist leicht schmelzbar und flüchtig, wird als Malerfarbe, in der Färberei zur Indigküpe u. dergl. m. benützt. In Berührung mit der Luft erhitzt, verbrennt es, mit Salpeter

Digitized by Google

verpufft es mit hellem Lichte, in Ammoniak und den fixen reinen Alkalien ist es leicht löslich. Das frisch gefällte ist auch in reinem Wasser etwas löslich, wird aber die gelbe Flüssigkeit gesäuert, so fällt es sogleich heraus. Beim Kochen mit Wasser, besonders wenn dieses organische Substanzen enthält (Fleischbrühe, Wein, Essig, Kaffeh u. dgl. m.), wird das Schwefelarsen zersetzt. Das übrige Wasser nimmt die durch Wasserzerlegung entstandene arsenichte Säure auf und das Hydrothiongas entweicht. Daraus erklärt sich die giftige Beschaffenheit dieser Verbindungen. — Im Grossen wird ein *gelbes Schwefelarsen durch Sublimation* von arsenichter Säure mit Schwefel bereitet, welches nach Guibourt nur 0,06 Schwefelarsen und 0,94 arsenichte Säure enthalten soll und *viel giftiger* als die vorigen ist. — Ein anderes *Schwefelarsen* $\ddot{As} = 194{,}5909$ *von hellgelber Farbe*, welches sich nicht allein in den reinen Alkalien auflöst, sondern auch die Hydrothions. und Kohlens. aus ihrer Verbindung mit denselben ausscheidet und in der Hitze durch Vermittlung der Wasserdämpfe selbst Lackmus röthet, erhält man, indem man eine concentrirte wässrige Lösung von Arseniks. mit Schwefelwasserstoffgas oder eine derlei Auflösung von arseniks. Kali mit salzsäurehaltiger Hydrothions. niederschlägt. — Noch eine *höhere gelbe Schwefelungsstufe des Arsens*, welche aus $20As + 80S$ besteht und *die niedrigste braunschwarze Verbindungsstufe*, welche $96{,}53As + 3{,}47S$ enthält, sind von keinem besonderen Interesse. — Aus den Eigenschaften und dem Verhalten zu andern Körpern ist ersichtlich, dass die Schwefelungsstufen des Arsens sich den Säuren nähern. Berzelius hat durch die Darstellung vieler Verbindungen derselben mit Schwefelmetallen, mit hydrothions., mit arsenichts. und arseniks. Salzen diese Annäherung noch mehr hervorgehoben; er nennt sie daher Arsensulfide und die oben erwähnten Verbindungen Schwefelarsensalze. — Mit schmelzendem Selen lässt sich das Arsen leicht verbinden. Das starre *Selenarsen* ist ein braunschwarzer Körper. — Das *Jodarsen* $= AsJ^3$ entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Arsen mit überschüssigem Jod; durch Sublimation eines Gemenges von 1 *Th.* Arsen und 3 Th. Jod erhält man es jodfrei. Es ist ziegelroth, im Bruche krystallinisch, zerfällt im Wasser zum Theil in Hydriods. und arsenichte Säure, welche bei dem unzerlegten Jodarsen grösstentheils liegen bleibt und wird als äusserliches Arzneimittel gebraucht. Plisson hat durch Kochen eines Gemenges von 30 Th. Arsen und 100 Th. Jod mit Wasser bis zur völligen Entfärbung und durch Verdampfen der Flüssigkeit eine Verbindung von Jodarsen mit arsenichter Säure in weissen krystallinischen Blättchen dargestellt. — Das *Chlorarsen, Arsenchlorid, Arsenik-*

Digitized by Google

butter, ätzendes Arseniköl = $AsCl^3$ bildet sich durch Verbrennen des Arsens in Chlorgas bei gewöhnlicher T., beim Erhitzen von Arsenik mit Ätzsublimat oder bei der Destillation von arsenichter Säure mit Kochsalz und Schwefelsäure, und ist eine ölartige rauchende, sehr giftige Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser eine Lösung von arseniger Säure in conc. Salzs. darstellt, die bei Zusatz von mehr Wasser die arsenige Säure fallen lässt. Beim Erhitzen von Arsen mit Kalomel in verschlossenen Gefässen erhält man nach Berzelius ein mit Kalomel gemengtes *Arsenchlorür*, welches als eine dunkelbraune feste Masse erscheint. — Das *Bromarsen* erhält man auf dieselbe Art, wie das Arsenchlorid, als eine weisse krystallinische Masse, welche im Wasser zum Theil in lösliche Hydrobromsäure und arsenige Säure, zum Theil in einen unlöslichen rothen Bodensatz zerlegt wird. Mit dem Fluor bildet das Arsen das tropfbar flüssige rauchende und sehr giftige *Fluorarsen*. Mit den metallischen Stoffen liefert das Arsen die *Arsenmetalle*, Legirungen, die den Phosphormetallen meistens analog sind. Die leichten Arsenmetalle zerfallen im Wasser durch Wasserzerlegung in Arsenwasserstoffgas, Arsenhydruret und arsenige Säure, und entwickeln nebstdem Hydrogengas; den schweren Metallen benimmt das Arsen ihre Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit, daher sind die schweren Arsenikmetalle spröde, sie erleiden im Wasser keine Veränderung, sind grösstentheils leicht schmelzbar. — *Mit fetten Oelen* liefert das Arsen durch Kochen dunkel gefärbte *pflasterähnliche*, unangenehm riechende *Massen*.

Leichte Metalle, Alkalimetalle.

Kalium Potassium K=48,9916.

242. Das Kalium findet sich häufig in der Natur. Im Mineralreich grösstentheils oxydirt und an Säuren gebunden, wie im Salpeter, Feldspath, Glimmer, Talg u. dgl. m., seltner mit Chlor als Chlorkalium, und im Meerwasser als salzs. Kali. In den organischen Reichen kommt es in mehren Verbindungen vor und wird durch Einäscherung der Pflanzen, in welchen es sich besonders reichlich findet, grösstentheils im oxydirten Zustande in Verbindung mit anorganischen Säuren gewonnen.

243. H. Davy machte im J. 1807 die erfolgreiche Entdeckung, dass ein Stückchen schwach befeuchtetes Kali-

Digitized by Google

hydrat im Wirkungskreise einer kräftigen Volta'schen Säule zerlegt wird, dass am — Pol metallische Kügelchen sich sammeln, welche sich mitunter entzünden und verbrennen, die aber unter rectificirtem Steinöl sich aufbewahren lassen und das metallische Radical des Kali darstellen. Wird das Kalihydrat mit Quecksilber und dem negativen Pol zugleich in Berührung gebracht, so wird es zwar durch die Elektricität leichter reducirt, aber nicht rein, sondern als Amalgam erhalten. In grösserer Menge wird das Kalium auf pyrochemischem Wege dargestellt, indem man frisch geglühtes Kalihydrat durch weiss glühendes Eisen in einem beschlagenen Flintenlauf oder in einer Retorte von Stabeisen zerlegt, und die ausgeschiedenen Kaliumdämpfe in eine Vorlage unter Steinöl leitet, oder am besten, indem man kohlens. Kali durch Kohle in der Weissglühhitze nach Brunner's, von L. Gmelin und Wöhler verbesserter, Methode zersetzt. Man vermengt zu diesem Zwecke verkohlten Weinstein sorgfältig mit etwas Kohlenpulver und bringt dieses innige Gemenge in einer Retorte von Stabeisen, die mit ihrem Hals unter das Steinöl einer Vorlage reicht, zum Weissglühen. Die Vorlage wird mit kaltem Wasser beständig kalt erhalten; die Operation ist zu Ende, wenn die Gasentwicklung bei verstärktem Feuer aufhört. — Die Kohle zerlegt in der Weissglühhitze sowol die Kohlens. als das Kali, es bildet sich Kohlenoxydgas und Kalium, zugleich erscheint aber eine schwarze Masse, die mit Wasser explodirt, und in krokons. und kleesaures Kali sich umwandelt. Das Kalium muss durch Destillation gereiniget oder unter heissem Steinöl geschmolzen und durch Leinwand gepresst werden.

244. Das *reine Kalium* ist zinnweiss, dem Quecksilber ähnlich, auf der frischen Schnittfläche stark metallisch glänzend, leichter als Wasser, von 0,865 spec. Gew.; in der Kälte hart, spröde, im Bruche krystallinisch; bei gewöhnlicher T. weich, wie Wachs; bei 58°C. tropfbar-flüssig; bei der Rothglühhitze luftartig, als grüner Dampf erscheinend, daher destillirbar. Es ist völlig undurchsichtig, ein guter

Digitized by Google

Wärme- und Elektricitätsleiter. — Das Kalium wird zur Zerlegung vieler oxydirter Körper, Chloride und organischer Substanzen verwendet und dient, anstatt der Moxa, zum Brennen der Haut. Es hat eine ausgezeichnet starke V. zum O., verbindet sich mit diesem Stoffe schon bei gewöhnlicher T. sehr begierig, ist daher schwierig aufzubewahren und zersetzt häufig bei mässigen Wärmegraden die oxygenhaltigen Körper. An der atm. Luft geschieht die Vereinigung beider Stoffe anfangs sehr schnell und unter günstigen Umständen mit Selbstentzündung, später langsamer und ohne merkliche Wärmeentwicklung. Seine Dämpfe entzünden sich im Momente der Berührung mit Oxygengas und verbrennen mit blendendem röthlichen Lichte zu Kalidämpfen. Auf Wasser geworfen, verbrennt das Kalium mit farbiger Flamme, wird auf der Oberfläche des Wassers als rothe Feuerkugel umhergetrieben und verschwindet zuletzt mit prasselndem Geräusche. Da hier das Kalium auf Kosten des Wassers und unter starker Temperaturerhöhung oxydirt wird, so wird Hydrogengas entwickelt, welches sogleich mit dem Oxygen der Luft wieder zu Wasser verbrennt. Dieselben Erscheinungen finden statt, wenn Kalium mit Eis in Berührung kommt. Die braunen Spuren, welche die auf befeuchtetem Rhabarber- oder Kurkumepapier herumfahrende Kugel zurücklässt, zeigen, dass bei dieser Verbrennung Kali gebildet wird. Alle Oxygensäuren, Oxyde und Oxygensalze werden durch Kalium, und zwar meistens unter Feuererscheinung desoxydirt oder gänzlich reducirt. Es sind jetzt 3 Oxydationsstufen des Kaliums bekannt: das *Suboxyd*, das *Oxyd* und das *Hyperoxyd*.

Das *Kaliumsuboxyd* = $\dot{K}$ ist eine bläulichgraue, spröde, leicht schmelzbare Masse, welche durch das Anlaufen des Kaliums an der Luft durch die Oxydation desselben unter Luft oder Oxygen haltigem Steinöl entsteht, durch Erhitzen eines Gemenges von Kalium und Kali bereitet werden kann, und an der Luft durch Anziehen von mehr O. schnell in Kali verwandelt wird.

Digitized by Google

245. Das *Kaliumoxyd* $\dot{K}$ = 58.9916, das *reine wasserleere Kali* erhält man, wenn man 1 M. G. Kalium mit 1 M. G. Wasser zusammenmischt, oder wenn man 1 M. G. frisch geglühtes Kalihydrat mit 1 M. G. Kalium erhitzt, oder wenn man Kaliumhyperoxyd durch starke Glühhitze desoxydirt. Es ist fest, spröde, geruchlos, von grauer Farbe, sehr stark ätzend, schwer schmelzbar und nicht flüchtig. — Zum Wasser hat es sehr starke V., es verdichtet die Feuchtigkeit der Luft und zerfliesst, es erhitzt sich mit tropfbarem Wasser sehr stark und stellt damit nach dem verschiedenen quantitativen Verhältnisse desselben das *Kalihydrat*, das *krystallisirte* und das *wässrige Kali* dar.

246. Das *Kalihydrat*, *Hydras Potassae* $\dot{K}\,\dot{H}$ = 70.2396, auch *trocknes Aetzkali*, *ätzendes Pflanzenlaugensalz*, *Hydras kalicus siccus*, *Kali causticum siccum*, *Alcali vegetabile causticum*, *Potassa pura*, *Lixiva pura* genannt, ist immer Kunstproduct und wird aus dem kohlens. Kali bereitet. Die Darstellung der Ätzlauge war schon den Griechen und Römern bekannt. Die Deutschen und Gallier kannten die Bereitung der Seife und somit auch wahrscheinlich die der Ätzlauge. Die Araber haben sie sodann im achten Jahrhunderte durch Auslaugen einer aus gleichen Theilen Pottasche und Kalk zusammengeschmolzenen Masse zu gewinnen gewusst. Durch Black's (1755) und Meyer's (1764) Versuche wurde der Zersetzungsvorgang des kohlens. Kali's durch den Ätzkalk nachgewiesen, und zugleich ein Verfahren zur Bereitung der Ätzlauge bekannt, welches mit den von Dossin im J. 1758 und von Trommsdorff im J. 1796 gemachten Verbesserungen noch heut zu Tage als das zweckmässigste in Anwendung ist. Das trockne Ätzkali scheint zwar schon Albert von Bollstädt gekannt zu haben, indessen wurde seine Bereitung erst durch Sutorius bestimmt angegeben, daher es auch lange *Cauterium potentiale Sutorii* hiess. Durch Davy wurde der Wassergehalt des trocknen Ätzkali und die Darstellung des wasserleeren Kali bekannt.

247. Nach der österreichischen Pharm. wird 1 Pf.

Digitized by Google

einfach kohlens. Kali in einem blanken eisernen Gefässe in 10 Pf. Wasser aufgelöst, der siedenden Auflösung 1 Pf. gepulverter lebendiger Kalk nach und nach zugesetzt, und die trübe Flüssigkeit so lange gekocht, bis eine kleine zur Probe filtrirte Menge derselben das Kalkwasser nicht mehr trübt und mit Säuren nicht aufbraust. Mit der noch heissen Flüssigkeit werden dann erwärmte Flaschen ganz vollgefüllt, und gut zugestopft so lange der Ruhe überlassen, bis sich der kohlens. und überschüssige Ätzkalk fest zu Boden gesetzt hat, worauf die darüber stehende ganz geklärte Flüssigkeit mittelst eines Hebers rein abgezogen und in einem blanken eisernen Kessel, oder in einem silbernen Becken abgedampft, dann in einem silbernen Tiegel bis zum ruhigen Flusse geschmolzen, und in die erwärmten, mit etwas Fett bestrichenen Stangenformen oder auf ein kaltes reines Metallblech ausgegossen wird. Der starre, noch warme Ätzstein *(Kali causticum fusum, Lapis causticus, Hydras Potassae s. kalicus fusus)* wird in gut verschlossenen gläsernen Gefässen aufbewahrt.

Wendet man Pottasche oder ein anderes unreines kohlensaures Kali an, so enthält die von dem kohlens. Kalke abgezogene Lauge nebst dem reinen Kali, auch salzs. und schwefels. Salze, Kieselsäure u. dgl. aufgelöset, und gibt nach dem Abdampfen und Schmelzen ein mit salzs., schwefels., phosphors., kohlens. und kiesels. Salzen, mit Eisen- und Manganoxyde in unbestimmten Verhältnissen verunreinigtes Kalihydrat. Wird die abgezogene Lauge nicht mit kohlens. Kalilösung geprüft und gefällt, so enthält sie Ätzkalk, der sodann das Kalihydrat verunreiniget. Will man fast chemisch reines Ätzkali bereiten, so wird die bis zur Syrupsdicke verdampfte Lauge mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Alkohol von wenigstens 0,850 spec. Gew. (= 33° B.) bei gelinder Wärme digerirt, die durch Absetzen in verschlossenen Gefässen erhaltene klare braune Flüssigkeit mittelst eines Hebers in eine Retorte übergezogen, der Alkohol abdestillirt, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden ist und diese sodann in einem silbernen Tiegel bis zum ruhigen Flusse geschmolzen. — Vollkommen reines Kalihydrat ist eine chemische Seltenheit, und zum medicinischen Gebrauche nicht nothwendig. So ist ein geringes Brausen desselben beim Zusatze von Säuren fast unvermeidlich. Indessen dürfen sich beim Neutralisiren einer verdünnten wässerigen Lösung mit Säuren keine gela-

Digitized by Google

tinösen Flocken ausscheiden (Kieselsäure) und die mit Salpeters. neutralisirte Lösung darf weder durch Silbersalpeterlösung noch durch Barytsalze bedeutend getrübt werden; setzt diese Lösung nach dem Zusatze von Ammoniak und salzs. Kalk einen weissen Niederschlag ab, der mit Schwefels. befeuchtet, in Berührung mit Kohle den Löthrohrflammen eine grünliche Farbe ertheilt, so enthält sie Phosphors., die in der Asche der meisten Pflanzen nach von Kobell gefunden wird. — Der lebendige oder gelöschte Kalk entzieht bei der angegebenen Bereitung dem kohlens. Kali die Kohlensäure, und setzt sich als unlösliche Kreide in der reinen Kaliflüssigkeit zu Boden. Dabei ist aber jene starke Verdünnung der kohlens. Kalilösung nothwendig, sonst zerlegt der Kalk dieselbe nur zum Theil, so wie eine sehr concentrirte Ätzkalilauge dem kohlens. Kalk selbst Kohlensäure entzieht. (Liebig.)

248. Das *reine Kalihydrat* hat eine weisse, gewöhnlich aber (von Eisenoxydul und Oxyd) etwas schmutzige Farbe, die mehr oder weniger sich ins Röthliche zieht, öfters ein faseriges Gefüge, ein spec. Gew. von 1,706, ist hart und spröde, geruchlos, äusserst ätzend, zerstört fast alle thierischen Theile und löst sie auf. Schmilzt in schwacher und verflüchtiget sich in starker Rothglühhitze in weissen scharfen Dämpfen. Das Kalihydrat ist bei gewöhnlicher T. in der Hälfte seines Gewichtes Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung löslich. Man heisst diese Lösung *Ätzlauge*, und sie ist im concentrirten Zustande eine wasserhelle Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, welche das Wasser und die Kohlens. der Luft begierig anzieht; hat sie ein spec. Gew. von 1,33 oder 26,3 Proc. Kali, so heisst sie *Meisterlauge*, *wässriges Ätzkali (Lixivium causticum, Liquor Kali caustici, Liquor Hydratis kalici, Potassa pura liquida)*. Sie wird erhalten, indem man Kalihydrat in zwei Theilen Wasser auflöst. Hat die Ätzlauge durch Abdampfen ihren höchsten Concentrationsgrad erreicht, so hat sie ein spec. Gew. von 1,60 oder 46,7 Proc. Kali und setzt beim Erkalten wasserhelle vierseitige, mit vier Flächen zugespitzte Säulen oder vierseitige Tafeln und Octaëder ab, welche *das krystallisirte Kali* darstellen, gegen 0,54 Wasser enthalten, und mit Schnee oder Eis gemengt, unter Erregung grosser Kälte zerflies-

Digitized by Google

sen. Auch in Alkohol ist das Kalihydrat zu einer braunen Flüssigkeit löslich, aus welcher es unter übrigens gleichen Umständen leichter krystallisirt. — Der Ätzstein ist ein sehr geschätztes Ätzmittel, und wird in viel Wasser gelöst, auch als erregendes äusseres Arzneimittel zu Bähungen, Injectionen u. dgl. m. benutzt. Dem Chemiker, Apotheker u. s. f. ist das Kali einer der unentbehrlichsten Körper.

249. Das Kalihydrat äussert die alkalische Reaction im höchsten Grade, verändert und zerstört die meisten organischen Pigmente, hat zu den meisten Säuren die stärkste Verwandtschaft und entzieht sie daher den Oxyden der meisten übrigen Metalle. Die *officinellen Kalisalze* sind ungefärbt, in Wasser, zum Theil auch in Weingeist löslich, an der Luft entweder beständig oder zerfliesslich, feuerbeständig, wenn die Säure nicht zerlegt wird. Sie krystallisiren nicht selten, ohne Krystallwasser aufzunehmen. Von einigen Säuren nimmt das Kali gerne 2 M. Gew. auf und bildet saure, mitunter schwerlösliche Salze (Weinstein). Die sauren Kalisalze verbinden sich nicht selten mit einer andern Base zu Doppelsalzen (Brechweinstein, Seignettesalz). In den conc. Lösungen der Kalisalze entstehet durch Weinsteinsäure und Traubensäure ein weisser, durch schwefels. Alaunerdelösung ein weisser, durch salzs. Platinoxyd ein gelber, durch kohlenstickstoffs. Natron, Ammoniak und Magnesia ebenfalls ein gelber krystallinischer Niederschlag. Mit der Kiesels. der Alaunerde verbindet sich das Kali auf trocknem und auf nassem Wege; die auf ersterem bereiteten Verbindungen sind glasartig; mit den Oxyden einiger schwerer Metalle ist das Kali ebenfalls vereinbar. Das Nickeloxyd färbt sich vor dem Löthrohr durch Kali blau.

Das *Kaliumhyperoxyd* = $\dot{\ddot{K}}$ entsteht immer beim schnellen Verbrennen des erwärmten Kaliums im reinen Oxygengas, dann zum Theil durch mässiges Glühen des Kalihydrats in Berührung mit der atm. Luft, durch Glühen des Salpeters u. dgl. Es ist pomeranzengelb, lässt in der Weissglühhitze und beim Auflösen in Wasser in Säuren unter Brausen das überflüssige O. fahren, auch durch brennbare Körper, durch die Metalle, selbst durch Platin,

Digitized by Google

wird es in der Hitze desoxydirt. — Das *Kaliumhydroid* oder *Hydrogenkalium* ist, so wie das *reine* und *ammoniakhaltige Kaliumazotid* oder *Stickstoffkalium*, noch sehr problematisch. — Das *salpetrigs. Kali*, welches nur in mit salpeters. und schwefels. Kali verunreinigtem Zustande vor Zeiten unter dem Namen *Nitrum antimoniatum (Spiessglanzsalpeter)* gebraucht wurde, wird durch längeres Glühen des Salpeters, durch Auflösen und Krystallisiren der rückständigen Salzmasse rein erhalten und unterscheidet sich von Salpeter, dem es ähnlich ist, durch seine schwach alkalische Reaction, durch das Feuchtwerden an der Luft, und durch die Entwicklung von salpetrigs. Dämpfen beim Zusatze von Salpeters. oder einer andern starken Säure.

250. Das *salpetersaure Kali, Nitras Lixivae* $\dot{\ddot{N}}\dot{K} = 120{,}0952 = 46{,}56\ \dot{K} + 53{,}44\ \dot{\ddot{N}}$, auch *Salpeter, prismatischer Salpeter, Salniter, Kali nitricum, Nitrum, Nitras Potassae s. kalicus*, genannt, haben ohne Zweifel schon die Alten gekannt, indessen wurde es von denselben häufig mit kohlensaurem Natron verwechselt. Rücksichtlich seiner Zusammensetzung wurde es zuerst von Roger Baco genau erkannt. Es findet sich ausgewittert auf der Oberfläche der Erde in vielen Ländern, vorzüglich häufig im wärmeren Klima, wie in Ostindien, auf Ceylon, in Spanien, Ungarn u. s. w., ohne dass man die Entstehungsart des Kali kennt, noch Umstände bemerkt, welche hier mehr als an vielen andern Orten die chem. Verbindung des Stickstoffes mit dem O. befördern. Bei uns bildet es sich an Orten, wo stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Kalisalzen an der Luft in Fäulniss übergehen, daher besonders in lehmigem und kalkhaltigen Boden, unter Viehställen, Mistbeeten, Kloaken u. dgl. m. Seltner kommt es in Mineralwässern vor, es wird aber in den frischen Säften vieler Pflanzen gefunden, wie in den der Sonnenblume, des Tabaks, des Glaskrautes, des Borretsch, des Erdrauches, des Schöllkrautes, der Maisstängel, der Runkelrübe und dgl. m. Da der Salpeter sehr häufige Anwendung findet, und der natürlich vorkommende bei weitem den Bedarf nicht deckt, so wird er durch künstliche Vereinigung der zur Bildung desselben erforderlichen Umstände im Grossen erzeugt. Die zu diesem Zwecke nöthigen Anstalten heis-

Digitized by Google

sen *Salpeterplantagen*. Die zur Salpetererzeugung erforderliche *Salpetererde* ist ein Gemenge von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, thierischen Abfällen, Schlamm, halbverfaulten Pflanzen, Dammerde besonders thonige u. dgl., wird in Viehställen, auf Schindangern, alten Begräbnissplätzen u. s. w., gesammelt, und mit kohlens. Kalk, kohlens. Kali und kohlens. Ammoniak, z. B. mit Asche, ausgelaugter Seifensiederasche, Bauschutt u. s. w., gemengt, und in Haufen oder schmale Wände aufgeschichtet, welche durch ein Dach vor Sonne und Regen geschützt, übrigens aber mit der atm. Luft in die grösstmöglichste Berührung gesetzt sind. Diese Haufen oder Wände werden von Zeit zu Zeit umgeschaufelt oder angebohrt, mit Mistjauche oder Urin, oder schon gebrauchter Bleicherlauge besprengt. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis sich eine bis 3 Zoll tiefe Schichte Salpeter auf der Oberfläche derselben angelegt hat, welche abgekratzt wird. Man erkennt den sudwürdigen Salpetergehalt der Erde durch den Geschmack oder durch das Rosten einer hineingesteckten polirten glühenden Eisenstange, oder am besten durch das Auslaugen derselben und Berechnung ihres Gehaltes. Aus 1 Kubikfuss Erde sollen in der Regel 8 Loth Salpeter gewonnen werden. Mit den rückständigen Haufen oder Wänden wird so lange auf obige Weise verfahren, bis sie endlich so klein sind, dass sie eine neue Aufschichtung nöthig machen. Die durch allmäliges Abkratzen der Haufen gewonnene sudwürdige Erde wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, die Lauge über Holzasche (Pottasche) gegossen, abgelassen und zum Krystallisationspuncte abgedampft. Statt mit Pottasche wird der Salpeterkalk oft auch mit schwefels. Kali (Duplicatsalz) zerlegt, wobei sich, statt kohlens. Kalk, Gyps absetzt. Die aus der heissen Lauge sich absetzenden Krystalle werden entfernt, worauf der Salpeter beim Abkühlen derselben herauskrystallisirt. Dieser noch unreine, gewöhnlich gelbe Salpeter, heisst *roher Salpeter (Nitrum crudum s. ostindicum), Salpeter vom ersten Sud*. Seine *Reinigung (Läuterung)* wird im Grossen auf verschiedene Weise bewerkstelliget.

Digitized by Google

Zu diesem Zwecke werden häufig 100 Theile gröblich zerstossener Rohsalpeter mit 20 Th. kaltem Wasser in einer Tonne übergossen, und mehrere (2 bis 3) Tage unter fleissigem Rühren damit stehen gelassen, worauf die Flüssigkeit abgelassen und der Rückstand wieder mit 10 Th. Wasser auf dieselbe Weise ausgelaugt wird; nach dem Abzapfen des Flüssigen wird der zurückbleibende Salpeter neuerdings mit 5 Th. kalten Wassers behandelt und endlich nach dem Ablassen dieser Lauge der rückständige Salpeter in der geringsten Menge kochenden Wassers gelöst, der Lösung etwas ($\frac{1}{1000}$) Leim zugesetzt, und nach dem Klären durch Abkühlen krystallisirt. Oder man laugt den Salpeter mit einer kalten gesättigten Lösung von salpeters. Kali, z. B. mit der beim Reinigen desselben erhaltenen Mutterlauge, aus. Das rückständige Salz wird in kochendem Wasser gelöst und während des Erkaltens die Flüssigkeit beständig umgerührt, damit sich der Salpeter als krystallinisches Pulver abscheide. Dieses Salpetermehl wird neuerdings mit einer kalten gesättigten Salpeterlösung ausgelaugt, und sodann abermals in kochendem Wasser gelöst, worauf man den Salpeter in Krystallen anschiessen lässt. Dieser *geläuterte Salpeter* ist zum pharmaceutischen und medizinischen Gebrauche meistens hinlänglich rein, ist dieses nicht der Fall (trübt sich seine Lösung bei dem Zusatze von kohlens. Kalilösung), so wird er im Wasser aufgelöst, die Lösung mit kohlens. Kali so lange versetzt, als noch eine Trübung entsteht, sodann heiss filtrirt und krystallisirt. Die Krystalle werden durch Auswaschen mit kaltem Wasser und durch Trocknen in gelinder Wärme auf Papier ziemlich rein erhalten. Chemisch reiner Salpeter kann nur durch Zersetzung des in dem geläuterten Salpeter noch vorhandenen salzs. und schwefels. Kali durch salpeters. Silberoxyd und salpeters. Baryt dargestellt werden. Die hierbei vielleicht im Überschusse zugesetzten Fällungsmittel müssen jedoch durch einfach kohlens. Kali wieder zersetzt werden. — Der *natürlich vorkommende Salpeter* und der in der Erde *(Gayerde)* der Kellergewölbe, Ställe und der Wohnhäu-

Digitized by Google

ser überhaupt enthaltene *Gaysalpeter* wird auf dieselbe Weise gereiniget, wie der Plantagensalpeter.

Das in den Haufen und Wänden der Plantagen vorhandene kohlens. Kali, Natron, Ammoniak, der kohlens. Kalk, die kohlens. Bittererde und die Thonerde bewirken wegen ihrer V. zur Salpeters., die Bildung dieser Säure aus dem Stickstoff der organischen Materien und dem O. der atm. Luft, und die aus der salpeterhaltigen Erde bereitete Lauge enthält sodann die genannten Grundlagen in Verbindung mit Salpetersäure. Die Lösung dieser erdigen und alkalischen salpeters. Salze wird durch das kohlens. Kali der Pottasche zerlegt, es bleibt das salpeters. Kali mit salzs. und schwefels. Kali, Natron u. dgl. gelöst, während kohlens. Kalk, kohlens. Magnesie, die Thonerde sich absetzen (*Magnesia nitri*). Wird schwefels. Kali angewendet, so wird nur der Kalk in Verbindung mit Schwefels. niedergeschlagen. Beim Kochen krystallisiren das in heissem und kaltem Wasser fast gleich lösliche salzs. Natron und Kali schon aus der heissen Lauge, während der Salpeter erst beim Abkühlen derselben anschiesst. Indessen hält dieser doch immer eine kleine Menge jener Salze zurück, und ist (vom Extractivstoff) gefärbt. Seine Läuterung mit kaltem Wasser beruht auf der Leichtlöslichkeit der fremden Salze und der Schwerlöslichkeit des Salpeters in demselben, und seine Reinigung durch eine kalte gesättigte Salpeterlösung stützt sich auf ihre Unfähigkeit, noch Salpeter aufzunehmen, und auf ihr Vermögen, die übrigen Salze auszuziehen. Durch die Verhinderung der Bildung grosser Krystalle sucht man dem Aufsaugen der unreinen Mutterlauge in die Zwischenräume der Krystalle (als Verknisterungswasser) zu begegnen. Das der unreinen Salpeterlösung zugesetzte kohlens. Kali entfernt die erdigen Grundlagen, und beim wiederholten Auflösen und Krystallisiren des Salpeters bleiben die fremden Salze in der Mutterlauge, während das schwerlösliche salpeters. Kali heraus krystallisirt. Bei dem Auslaugen der Gayerde und der Läuterung des Gaysalpeters findet dasselbe statt. Auf dieselbe Art, wie der Salpeter geläutert und chemisch rein dargestellt wird, wird er auch auf seine Verunreinigung untersucht.

251. Das *reine salpeters. Kali, der gereinigte Salpeter, Nitrum depuratum*, bildet gewöhnlich farblose, sechsseitige Säulen, mit einer Fläche zugeschärft, oder mit 4 und 6 Flächen zugespitzt, die kein Krystallwasser enthalten und oft Rinnen bilden, deren Kernform die gerade rhombische Säule ist. Es hat keinen Geruch und einen stechend sal-

Digitized by Google

zigen, bitterlich kühlenden Geschmack. Sein spec. Gew. ist 1,93. An der Luft ist es beständig; es schmilzt in schwacher Rothglühhitze, beim Erkalten nimmt es ein strahliges Gefüge an, und stellt eine weisse undurchsichtige Masse dar, welche nach der Verschiedenheit ihrer Form früher *Nitrum tabulatum*, *Lapis prunellae*, *Crystallus mineralis* genannt, und durch den, während des Schmelzens zugesetzten Schwefel zum Theil in schwefels. Kali verwandelt wurde. Bei bis zum Glühen verstärkter Erhitzung verwandelt es sich anfangs durch Verlust von O. in salpetrigs. Kali, welches aber bald in O. Stickstoff und Kali zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern verpufft der Salpeter sehr lebhaft, bei diesen Verbrennungen verbindet sich das O. der Salpetersäure mit den brennbaren Körpern, während der Stickstoff in Gasform entweicht. — Nach den Versuchen von Gay-Lussac lösen 100 Th. Wasser bei 18° C. 29 Th. salpeters. Kali auf und bei 97° 236 Th. In absolutem Alkohol ist es unlöslich, in etwas verdünntem nur schwerlöslich. Es findet vielfache Anwendung und wird in der Medizin mit Wasser verdünnt, als ein sehr gutes, kühlendes und diuretisches Mittel häufig benutzt; es ist aber in stärkerer Gabe (von mehreren Quentchen in festem Zustande oder in concentrirter Auflösung) ein gefährliches Salz, welches giftige Eigenschaften zu besitzen scheint und selbst den Tod veranlassen kann. Es wird zur Bereitung der Salpeters., der Schwefels., des Antimonium diaphoreticum, des weissen und schwarzen Flusses, des Kriegs-, Jagd- und Minenschiesspulvers u. s. w. angewendet.

Bei der Bereitung des Kalium nach Brunner bleibt in der Retorte ein schwarzer kohlenartiger Körper zurück, der mit Wasser befeuchtet, sich entzündet, mit violettem Lichte verbrennt, in Wasser geworfen, daselbe unter Aufbrausen zersetzt, in krokonsaures, kleesaures und kohlensaures Kali sich umwandelt, und nach Berzelius wahrscheinlich ein *Kohlenstoffkalium im Maximum* ist. Ein *anderes Kohlenkalium* soll die im Ableitungsrohre bei der Gewinnung des Kaliums sich sammelnde schwarze, in Wasser mit Explosion sich zersetzende Masse seyn, und nach Gmelin enthält manche bei gewöhnlicher T. an der Luft sich selbst entzündende

Digitized by Google

Kohle ein Kohlenstoffkalium. Ob es ein *Kohlenoxydkalium* gibt, ist zweifelhaft, aber mit der Kohlensäure verbindet sich das Kali zu *einfach* und zu *doppelt kohlens. Kali.*

252. *Das einfach, basisch kohlensaure Kali, Carbonas Lixivae alcalinus* $\dot{C}\,\dot{K} = 86{,}6353 — 68{,}6\ \dot{K} + 31{,}4\ \dot{C}$, auch *neutrales kohlens. Kali, mildes luftvolles Pflanzenlaugensalz, Weinsteinsalz, im unreinen Zustande Pottasche, Kali carbonicum aut subcarbonicum, Carbonas Kali, Subcarbonas Potassae, Alkali vegetabile aëratum, Sal Tartari, Cineres clavellati, Nitrum fixum* genannt, war schon den Arabern bekannt, indessen wurde seine Zusammensetzung erst durch die Bemühungen von Vauquelin, Longchamp, Dalton und Ure genau ausgemittelt. Es ist der wesentlichste Bestandtheil der Pottasche, welche im Grossen durch Einäscherung der holzigen Gewächse der Binnenländer, durch Auslaugen der erhaltenen Asche mit Wasser, durch Eindampfen der von dem Rückstand abgelassenen Lauge, durch Ausglühen der trocknen schwarzen oder grauen Salzmasse *(rohen Pottasche)* als *calcinirte gebrannte Pottasche* gewonnen wird, und im Handel unter dem Namen ungarische, russische, Danziger, vogesische, amerikanische u. dgl. Pottasche, vorkommt.

Das kohlens. Kali ist entweder schon gebildet in den verschiedenen Holzarten enthalten, oder es entsteht (was ohne Zweifel der gewöhnliche Fall ist) durch das Verbrennen der pflanzensauren Kalisalze während der Einäscherung. Bei dem Auslaugen dieser Pflanzenasche bleibt der kohlens. und phosphors. Kalk, die Kieselsäure, Bittererde, Alaunerde, das Eisen- und Manganoxyd grösstentheils zurück, so dass die Lauge eine Lösung von kohlens., schwefels., kiesels. und mangans. Kali, bisweilen auch kohlens. Natron, die rohe Pottasche eine aus diesen Salzen bestehende Salzmasse, die durch verkohlte, organische Substanzen noch gefärbt ist, und die gebrannte Pottasche dasselbe, durch das Rothglühen beim Zutritte der Luft in den Kalciniröfen möglichst entfärbte, Salzgemenge darstellt. Das quantitative Verhältniss der einzelnen Salze ist in der Pottasche nach der Verschiedenheit der eingeäscherten Holzarten und des Bodens, dem sie entsprossen waren, sehr verschieden. Berthier hat diese Abweichungen der Zusammensetzung der aus der Asche der Eiche, Linde, Birke, Tanne, Fichte ge-

Digitized by Google

wonnenen Pottasche genau angegeben. Den Gehalt einer Pottasche an kohlens. Kali zeigt das *Alkalimeter* an.

253. Die *gebrannte Pottasche* ist eine feste, harte, schmutzig weisse oder grünliche Masse, welche durch theilweises Auflösen in gleichviel kaltem Regenwasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung zur Trockne, oder durch Auflösen in kochendem Wasser, Filtriren, Abdampfen bis zum Krystallisationspuncte, Abgiessen von den, bei längerer Ruhe in der Kälte entstandenen Krystallen der fremden Salze, und durch Abdunstung der rückständigen Lauge in einer reinen Eisenpfanne bis zur Trockne, reiner erhalten werden kann, und sodann *gereinigte Pottasche, Cineres clavellati depurati, Potassa depurata* heisst. Dieses aus der Pottasche erhaltene kohlens. Kali muss sehr weiss seyn, und darf bei der Neutralisation mit Salpeters. (Kiesels.) durch reines und hydrothions. Ammoniak, durch salpeters. Baryt und salpeters. Silberlösung keinen bedeutenden Niederschlag geben.

254. Das *reine kohlens. Kali zum medizinischen Gebrauche, das Weinsteinsalz,* wird nach der österr. Pharm. aus dem rohen Weinsteine dargestellt. Zu diesem Zwecke wird eine beliebige Menge gepulverter roher Weinstein in einem offenen eisernen Gefässe bis zum Weisswerden der Salzmasse erhitzt. Diese weisse Masse wird in kaltem destillirten Wasser gelöst, die Auflösung filtrirt und in einem geräumigen gläsernen oder steingutenen Gefässe der atm. Luft so lange ausgesetzt, als sie noch dadurch getrübt wird. Sie wird sodann abermals filtrirt und die klare Lauge in einer blanken eisernen Pfanne, oder in einem silbernen Becken bis zur Trockne eingedampft.

Der rohe Weinstein ist saures weinsaures Kali, verunreiniget mit saurem weinsaurem Kalk, mit Weinhefe und den färbenden und extractiven Theilen des Weines. Die Weinsäure besteht aus Kohlenstoff O. und H., die Weinhefe enthält nebst diesen auch Stickstoff. Wird nun der rohe Weinstein langsam erhitzt, so verbrennen die organischen Stoffe unter Flamme und Rauchbildung, und man erhält eine kohlige Masse, welche bei verstärktem Feuer unter dem Zutritte der Luft weiss gebrannt wird. Die Verkohlung

Digitized by Google

gelingt ganz besonders gut, wenn man den Weinstein in kleinen, ½ Pfund haltenden länglichen Papiertüten von starkem Zuckerpapier, die man mit Wasser befeuchtet und in einem Windofen mit Kohlen einschichtet, langsam erhitzt. Das völlige Verbrennen der kohligen Masse darf nicht in steinernen oder thönernen Tiegeln geschehen, weil sonst das Kali bei dieser T. die Kiesels. und Thonerde aus der Tiegelmasse auszieht. Die rückständige Salzmasse enthält immer kohlens. Kalk und Kiesels., häufig auch Cyankalium, dessen Bildung aus dem Stickstoffgehalte der Weinhefe leicht zu erklären ist. Wird ihre Auflösung einige Wochen lang in einem Glasgefässe stehen gelassen, so wird die Kiesels. durch die Kohlens. der atm. Luft ausgeschieden und der kohlens. Kalk setzt sich in Krystallen ab. — Berzelius verschafft sich das *reine kohlens. Kali zum chemischen Gebrauche* durch Verbrennen eines Gemenges von 2 Th. saurem weinsauren Kali *(Cremor Tartari)* und 1 Th. gut gereinigtem Salpeter in einer eisernen Pfanne, und zwar auf die Weise, dass er diese zuerst erhitzt, bis ihr Boden gelinde glüht, dann das Gemenge in kleinen Portionen hineinbringt und eine nach der andern abbrennen lässt. Hier verbrennt die Weinsäure auf Kosten der Salpetersäure, indem der Stickstoff ausgeschieden, Wasser und Kohlensäure gebildet werden, und das Kali, mit welchem beide Säuren vereinigt waren, als mit etwas Kohle gemengtes kohlens. Kali zurückbleibt. Das durch Verbrennen von Weinstein mit 0,33 Salpeter erhaltene, kohlenhaltige, kohlens. Kali heisst *schwarzer Fluss*, und das durch Verbrennen von gleichen Theilen beider Salze erzeugte, ziemlich weisse und reine kohlens. Kali heisst *weisser Fluss*. Das durch allmäliges Eintragen von Kienruss in glühend schmelzenden reinen Salpeter dargestellte kohlens. Kali heisst nach Glauber, welcher es zuerst auf diese Weise im J. 1654 bereitet hat, *Nitrum fixum*. Um *ganz reines kohlens. Kali* zu erhalten, fällt man eine essigsaure Kalilösung mit essigs. Baryte und essigs. Silberoxyde, filtrirt und verdünstet die Lösung bis zur Trockne. Das trockne essigs. Kali wird allmälig in einem glühenden eisernen, oder besser silbernen Schmelztiegel eingetragen, die kohlige Masse mit dest. Wasser ausgezogen, die Auflösung filtrirt und zur Trockne verdunstet. Die bei der Fällung vielleicht im Überschusse zugesetzten Salze werden hier, so wie das essigs. Kali, in kohlens. Salze verwandelt, welche unlöslich sind, und daher die neue Lauge nicht verunreinigen können.

255. Das Weinsteinsalz ist eine weisse, starre Masse, oder ein weisses Pulver ohne Geruch, von scharfem laugenhaften, aber nicht ätzenden Geschmacke, stark alkalischer Reaction und 2,0 spec. Gew. Es schmilzt bei star-

Digitized by Google

ker Rothglühhitze, ohne zerlegt zu werden, und ist auch bei höheren Hitzegraden unveränderlich. Wird es aber in einem Strome von Wassergas geglüht, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und Kalihydrat gebildet. In heftiger Weissglühhitze wird es von Kohle in Kohlenoxydgas und Kalium zerlegt. Durch Schwefel wird es in der Glühhitze unter Austreibung der Kohlensäure in schwefels. Kali und Schwefelkalium umgewandelt. An der Luft zieht es sehr begierig Feuchtigkeit und zugleich Kohlensäure an, zerfliesst dabei zu einer concentrirten, ölartigen Masse, dem *Oleum Tartari per deliquium* der älteren Chemiker. Das einfach kohlens. Kali erfordert vom kalten Wasser nur sein gleiches Gewicht zur Auflösung, die unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich geht. Die kohlens. Kalilösung, der *Liquor Kali carbonici alcalini, Liquor Salis Tartari, Carbonas Lixivae alcalinus solutus* der österr. Pharm., wird durch Auflösen von 1 Pf. Weinsteinsalz in 2 Pf. dest. Wasser, durch Filtriren der Auflösung in reinem Zustande dargestellt und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Das spec. Gew. dieser Flüssigkeit ist 1,215. Wird diese Lösung bis zu 1,62 spec. Gew. abgedampft, darauf in ein hohes und schmales Cylinderglas gegossen und dem langsamen Erkalten überlassen, so schiesst das einfach kohlens. Kali, wie Fabroni zuerst gezeigt hat, in langen rhomboidalen Tafeln oder Rhomben-Octaëdern an, welche 20 Proc. Krystallwasser enthalten (dessen O. zweimal so viel, als das der Basis beträgt) und an der Luft sogleich zu zerfliessen anfangen. In Alkohol ist es unlöslich, es entzieht ihm aber das Wasser. Das einfach kohlens. Kali wirkt in etwas grösserer Menge in starrem Zustande oder in concentrirter Lösung giftig, in geringer Menge wird es in der Medizin als Reizmittel des lymphatischen Systems und der Verdauungsorgane und als säureschluckendes Mittel ziemlich häufig angewendet. Es dient zur Bereitung officineller, neutraler Verbindungen des Kali mit anderen Säuren und als Reagens, und wird in den chemischen Fabriken zu den verschiedensten Zwecken verwendet. Dass bei seiner Anwendung freie Säuren enthal-

Digitized by Google

tende Substanzen vermieden werden müssen, wenn man nicht etwa die Entwicklung der Kohlens. unter Aufbrausen beabsichtiget, braucht eben so wenig erörtert zu werden, als dass die dasselbe zerlegenden Metallsalze stets beachtet werden müssen. — Die Verunreinigung des Weinsteinsalzes mit andern Salzen wird durch die, bereits bei der Prüfung der Pottasche angeführten, Fällungsmittel erkannt. Es bleibt nur noch zu erwähnen, dass v. Kobell auch die Phosphors. darin entdeckt hat, und dass man zur Ausmittlung des Cyankaliums oder Cyaneisenkaliums, die wässrige Lösung mit Essigs. sättiget, und dann mit den Reagentien auf Blaus. versucht.

256. Das *doppelt kohlensaure Kali, Carbonas Lixivae acidulus* $\dot{C}^2\dot{K}\dot{H} = 125{,}5269 — 46{,}99\ \dot{K} + 44{,}04\ \dot{C} + 8{,}97\ \dot{H}$, auch *zweifach kohlensaures Kali, vollkommen gesättigtes, neutrales, saures kohlensaures Kali, Bicarbonas Lixivae, Kali bicarbonicum, Kali carbonicum perfecte saturatum, neutrale s. acidum* genannt, scheint zuerst Bohn im Jahre 1685 dargestellt zu haben; Cartheuser (1757), Berthollet (1784), Pelletier (1792), Hermbstädt (1797), Lowitz (1800), Hare, Pleischl, Sehlmayer, Planiává u. m. A., lehrten verschiedene Bereitungsarten desselben, oder verbesserten die bereits bekannten. Berard und Berzelius haben seine Bestandtheile am genauesten ausgemittelt (48,92 $\dot{K}$ + 42,01 $\dot{C}$ + 9,07 $\dot{H}$ Berard; 47,08 $\dot{K}$ + 43,95 $\dot{C}$ + 8,97 $\dot{H}$ Berzelius). Man erhält das doppelt kohlens. Kali im Grossen, wenn man eine concentrirte Lösung von Weinsteinsalz in flachen Steingutschüsseln an Orten stehen lässt, wo sich viel Kohlensäure entwickelt, z. B. über in geistiger Gährung begriffene Flüssigkeiten (über eine gährende Masse zur Brantweinbildung), oder wenn man das auf diese Weise, oder das aus der Kreide mittelst Schwefels. entwickelte kohlens. Gas durch die, in Woulfe'sche Flaschen vertheilte, oder in einem Zellenapparate befindliche, conc. Lösung des einfach kohlens. Kali durchströmen lässt. Zu seiner Darstellung im Kleinen wird 1 Th. Weinsteinsalz in 1½ Th. dest. Wasser gelöst, die Lösung in eine sehr

Digitized by Google

geräumige, mit kohlensaurem Gase bereits gefüllte Flasche geschüttet, und in dem gut verstopften Gefässe einige Tage ruhig, und unter öfterem Lüften des Stöpsels, stehen gelassen, worauf die ausgeschiedenen Krystalle mit ein wenig kaltem dest. W. abgespült werden; oder die conc. Lösung des Weinsteinsalzes wird durch eine geringe Menge saures weinsaures Kali, oder durch bis zum Aufbrausen zugetröpfelte Essigsäure, oder durch das stöchiometrische allmälig zufliessende Verhältniss dieser Säure theilweise zersetzt, wobei die aus dem einen Theile ausgeschiedene Kohlensäure sich sogleich mit dem noch vorhandenen unzersetzten Weinsteinsalze zu krystallinischem doppelt kohlensauren Kali vereiniget und das essigsaure Kali gelöst zurücklässt. Früher wurde es auf eine etwas kostbare Weise durch mässiges Erwärmen eines tropfbar-flüssigen Gemenges von einfach kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak gewonnen. — Das *zweifach kohlensaure Kali* krystallisirt in durchsichtigen, geschobenen, vierseitigen Säulen, die meistens an den Kanten abgestumpft und mit zwei Flächen zugeschärft sind, keinen Geruch, einen salzigen schwach alkalischen Geschmack haben und eben so reagiren. Es effloreseirt an der Luft; indem es sein Krystalleis und Kohlensäure verliert, wird es allmälig in einfach kohlens. Kali umgewandelt. Es löst sich in 4 Th. kaltem und in $\frac{5}{6}$ Th. heissem Wasser; in kochendem Wasser verliert es einen Antheil Kohlensäure. Von dem Krystallwasser lässt es sich durch Erhitzen ohne Zersetzung nicht befreien. Es braust mit Säuren viel stärker, als das einfach kohlens. Kali, und seine Lösung trübt und fällt die Bittersalzlösung nicht. Das doppelt kohlens. Kali wird in starrem Zustande (in Pillen) und in der wässrigen Lösung in der Medizin angewendet, ist ein gelindes Reizmittel des Lymphsystems und der Digestionsorgane, und dient ganz besonders als säureschluckendes Mittel und zur schnellen Bereitung und Anwendung des kohlens. Gases. Seine Verunreinigung mit kohlens. Eisenoxyd (von den zur Auflösung etwa verwendeten eisernen Gefässen) mit schwe-

Digitized by Google

fels. und salzs. Kali, zeigen die öfter schon erwähnten Fällungsmittel an, enthält es aber noch eine Menge einfach kohlens. Kali, so reagirt es stark alkalisch.

257. Wird Kohlenstoffkalium in Wasser gelöst, so erhält man eine dunkelpomeranzengelbe Flüssigkeit, welche an der Luft allmälig eine blassere Farbe annimmt und *krokonsaures Kali in gelben Nadeln* absetzt, während das kleesaure Kali, welches in grösseren farblosen Krystallen anschiesst und das kohlens. Kali nebst einer braunen Materie gelöst bleiben. Das krokons. Kali wurde von L. Gmelin entdeckt, und soll aus 1 M. G. Kali und 1 M. G. Krokonsäure, deren Zusammensetzung aus Kohlenstoff und O. (vielleicht auch H.) noch nicht genau bekannt ist, bestehen. — Das Kalium verbindet sich mit Hülfe der Wärme sehr begierig mit dem Cyangas zu gelblichem *Cyankalium;* Kalium in Blausäuredampf erhitzt, vereiniget sich unter Hydrogenentwicklung mit dem Cyan zu grauem schwammigen Cyankalium, das bei verstärkter Hitze gelb wird. Cyankalium bildet sich immer, wenn reines oder kohlens. Kali, oder ein durch eine organische Säure gebildetes Kalisalz mit stickstoffhaltigen organischen Körpern, oder mit stickstoffhaltiger Kohle durch längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt wird. Nach Geiger erhält man reines Cyankalium aus dem Cyaneisenkalium, das man zuvor von seinem Wassergehalte durch Erwärmen befreit hat, durch Erhitzen in verschlossenen Gefässen bei mässiger Rothglühhitze zum Theil in ausgezeichnet schönen Krystallen, die sich mit Leichtigkeit von dem gleichzeitig erzeugten schwarzen Kohleneisen absondern lassen. Man kann das Cyankalium auch durch Durchseihen der im glühenden Flusse begriffenen Masse durch ein Drahtsieb von dem Kohleneisen trennen. Eine eiserne Retorte ist zu dieser Bereitungsart am tauglichsten. Allzu grosse und allzu lange fortgesetzte Hitze ist nachtheilig, weil dadurch auch das Cyankalium zersetzt wird. Auf nassem Wege erhält man Cyankalium am besten aus der erkalteten fein gepulverten Masse des geschmolzenen Cyaneisenkaliums durch Auflösen in kaltem Wasser, durch möglichst schnelles

Digitized by Google

Filtriren der Lösung und Verdampfen derselben bei Ausschluss der Luft in einer Retorte. Bei diesem Abdampfen wird aber immer etwas Cyankalium zersetzt, es entwickelt sich Blausäure und Ammoniak und die rückständige Mutterlauge enthält neben dem blausauren Kali, Ätzkali und ameisensaures Kali, auch eine ganz geringe Menge kohlensaures Kali. — Das *reine Cyankalium* krystallisirt auf trocknem Wege in Würfeln, auf nassem Wege in mehr oder weniger deutlichen Octaëdern, welche aber ebenfalls wasserfrei sind. Es schmilzt leicht in gelinder Rothglühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit. An der Luft zerfliesst es nach und nach, unter beständiger Entwicklung von Blausäure und Anziehen von Kohlensäure. In kaltem Wasser ist kaltes Cyankalium ohne Aufbrausen (ohne Ammoniakentwicklung) als blausaures Kali leicht löslich. Wird Cyankalium, welches mit dem Kohleneisen noch gemengt ist, in kochendem Wasser gelöst oder längere Zeit auch bei gewöhnlicher T. mit Wasser in Berührung gelassen, so wird es wieder in Cyaneisenkalium oder eisenblausaures Kali umgewandelt. In absolutem Alcohol ist das Cyankalium fast unlöslich, je wässriger aber der Weingeist ist, um so löslicher ist es darin. — Das *blausaure Kali* erhält man am schnellsten durch Auflösen des kalten reinen Cyankaliums in kaltem Wasser. Es ist eine farblose alkalisch und bitter schmeckende, schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit, welche durch Abdampfen nur unter theilweiser Zersetzung in Cyankalium umgewandelt werden kann. Man hat das Cyankalium wegen des gleichen Blausäuregehaltes der frisch bereiteten Lösung in neuerer Zeit der medizinischen Blausäure substituirt. — Ob das Kalium mit dem Bor eine feste Verbindung bildet, ist zweifelhaft. Mit dem Phosphor vereiniget sich das in Stickgas oder Hydrogengas, oder im leeren Raume erhitzte Kalium unter Feuererscheinung; auch durch unmittelbares Zusammenschmelzen von Kalium und Phosphor unter Steinöl, durch Zersetzung des Phosphorwasserstoffes, der verglasten Phosphorsäure mit Kalium erhält man ein *Phosphorkalium.* Ein

Digitized by Google

phosphorsaures Kali ist nach v. Kobell in der Pflanzenasche zu finden; man kennt aber ein *zwei Drittel*, ein *einfach* und ein *doppelt phosphorsaures Kali*.

258. Mit dem Schwefel vereiniget sich das Kalium schon bei geringer Steigerung der T. sehr begierig und mit Feuererscheinung. Man kennt *mehre Schwefelungsstufen* dieses Metalles, welche, auf verschiedene Weise dargestellt, früher *im Allgemeinen Hepar Sulfuris, Schwefelleber*, genannt, und für Verbindungen von Kali mit Schwefel gehalten wurden. Eine solche Verbindung war schon im achten Jahrhunderte von Geber bereitet worden; mit ihrer Untersuchung haben sich im dreizehnten Jahrhunderte besonders Albert von Bollstädt, und im fünfzehnten Jahrhunderte Basilius Valentinus beschäftiget. Den Bemühungen Berthollet's, Vauquelin's, Gay-Lussac's, und ganz vorzüglich Berzelius, verdanken wir die Kenntniss der wahren Zusammensetzung dieser Verbindungen, welche stets Kunstproducte sind. Unter den *sieben* bekannten Schwefelverbindungen des Kaliums, wovon jedoch zwei nur Verbindungen zweier anderer Schwefelungsstufen unter sich seyn dürften, hat für uns das, *mit schwefels. Kali gemengte, dreifach Schwefelkalium*, $\dddot{K}S^3$ s. $\dddot{K} = 109{,}3411 — 44{,}80\,K + 55{,}20S$, *die officinelle Schwefelleber, Kalium sulfuratum, Hepar Sulfuris*, das grösste Interesse. Man erhält dieses Präparat nach der österreichischen Pharm., wenn 2 Unzen einfach kohlens. Kali mit 1 Unze gereinigtem Schwefel in einem bedeckten Tiegel bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles durch das Entweichen des kohlens. Gases verursachte Kochen aufgehört hat und die Masse ruhig fliesst, welche sodann auf eine reine Marmorplatte ausgegossen, und nach dem Erkalten sogleich in Pulver zerrieben, in gut verschlossenen gläsernen Gefässen aufbewahrt wird.

Die Masse ist im flüssigen Zustande schwarz und undurchsichtig, wird aber beim Erstarren leberbraun. Da man zur Operation auf 100 Th. kohlens. Kali nicht 58 Th. Schwefels. (die zur völligen Zersetzung nöthige Menge) anwendet, so enthält die Schwefelleber

Digitized by Google

noch etwas unzersetztes kohlens. Kali. Aus dem irdenen Schmelztiegel zieht sie überdiess auch etwas Kieselsäure aus. Die Kohlensäure wird aus dem Weinsteinsalze durch den Schwefel ausgetrieben, indem $^1/_{10}$ desselben sich mit dem O. von $^3/_4$ des angewandten Kali's zu Schwefelsäure verbindet, welche genau hinreicht, um das noch rückständige $^1/_4$ des Kali's zu sättigen, während das reducirte Kalium sich mit dem übrigen Schwefel zu dreifach Schwefelkalium vereiniget hat.

259. Die *Schwefelleber* ist eine dunkel braunrothe Masse, ohne Geruch und von scharfem, widerlich bitterm Geschmack. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, erhält eine hellere Farbe und einen schwachen Geruch nach faulen Eiern, indem durch die disponirende V. der Kohlensäure zum Kali das Wasser zersetzt, und Kali und Hydrothionsäure gebildet wird. Durch längere Einwirkung der atm. Luft wird auch der Schwefel oxydirt; es bildet sich unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Kali, dann schwefligs. und endlich schwefels. Kali. Die Masse wird dabei zuerst grünlich, dann aber allmälig schmutzigweiss. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit soll dieses Präparat nur in kleiner Menge bereitet und in gutverschlossenen Gefässen aufbewahret werden. — In Wasser ist die Schwefelleber leicht löslich, etwas schwieriger und nur theilweise in Weingeist, es verwandelt sich dabei unter Wasserzerlegung in hydrothionigs. und unterschwefligs. Kali, und die Auflösung entwickelt beim Zusatze einer Oxygensäure hydrothionsaures Gas, während der überschüssige Schwefel als weisses Pulver *(Lac Sulfuris)* niederfällt. Mit Hydrothions. verbindet sich das Schwefelkalium zu hydrothions. Schwefelkalium, einem Schwefelsalze. Die officinelle Schwefelleber bewirkt mit Metallsalzlösungen heller gefärbte Präcipitate, als die Hydrothionsäure, indem sich, wie beim hydrothionigs. Ammoniak, Schwefelmetalle mit mehren M. Gew. Schwefel erzeugen. — Die Schwefelleber wird als innerliches und äusserliches Arzneimittel verwendet, und wird insbesondere zur Darstellung künstlicher Schwefelbäder benützt. Das in der Wanne befindliche Wasser wird zu diesem Zwecke mit etwas

Digitized by Google

freier Säure versetzt, worauf man ein Gemenge von Schwefelleber und gestossener Kreide nach und nach einträgt, wodurch Hydrothionsäure und Kohlensäure frei werden, welche in den natürlichen Schwefelquellen gewöhnlich vorkommen. Übrigens wird die Schwefelleber zur Bereitung des gefällten Schwefels gebraucht, dazu ist aber jene mehr geeignet, welche das *fünffach Schwefelkalium* enthält. Diese Schwefelleber erhält man, indem man gleiche Theile kohlens. Kali und Schwefel, oder 100 Th. des ersteren mit wenigstens 94 Th. Schwefel zusammenschmilzt. Die Vereinigung geschieht beim Schmelzpuncte des Schwefels und 100 Th. reines kohlens. Kali liefern 162½ Th. Hepar, wovon 31,5 Th. schwefels. Kali und 131 Th. *Schwefelkalium im Maximum* sind. Die Auflösung desselben gibt mit etwas conc. Salzsäure die hydrothionige Säure und mit Oxygensäuren den Sulfur praecipitatum.

Das vierfach Schwefelkalium $\overset{''''}{K} = 129{,}4576 - 37{,}84\ K + 62{,}16 S$, welches beim Zusammentreffen von Schwefelkohlenstoffdämpfen mit glühendem schwefels. Kali entsteht, auch dadurch dargestellt werden kann, dass man über die frisch bereitete, von überschüssigem Schwefel durch verstärkte Hitze befreite, noch glühende Schwefelleber Schwefelwasserstoffgas so lange strömen lässt, bis alles damit vermengte schwefels. Kali zersetzt worden ist, kommt in seinen sinnlichen Eigenschaften mit der Schwefelleber überein. — Das zweifach Schwefelkalium $\overset{''}{K} = 89{,}2246 - 54{,}91\ K + 45{,}09\ S$, welches durch Aussetzen einer alkoholischen hydrothions. Kalilösung an die Luft, bis sie oberflächlich sich zu trüben beginnt und durch Verdünstung der Lösung im leeren Raume bis zur Trockne gewonnen wird, hat eine pomeranzengelbe Farbe, ist nicht krystallinisch, schmilzt leicht und liefert durch Oxydation saures oder doppelt schwefelsaures Kali. — Das einfach Schwefelkalium $\dot{K} = 69{,}1081 - 70{,}89\ K + 29{,}11\ S$., welches durch Reduction des schwefels. Kali's mittelst Kohle oder Hydrogengas erhalten wird, hat eine dunkelzinnoberrothe Farbe, ist im Bruche krystallinisch und in mit Kohle fein zertheiltem Zustande ein starker Pyrophor. Mit Schwefelwasserstoff, Kohlensulfid und mehren Schwefelmetallen liefert es Schwefelsalze des Kaliums; bei der Zersetzung mit Säuren lässt seine Auflösung keinen Schwefel fallen. Ausser diesen fünf Schwefelungsstufen kennt man noch eine, welche zwischen dem drei- und vierfach Schwefelkalium einzureihen ist, während

Digitized by Google

eine andere zwischen dem vier- und fünffach Schwefelkalium zu stehen kommt. Ersteres, welches durch vollständige Zerlegung des schwefels. Kali mit Hydrothiongas gebildet wird, ist schön weinroth und enthält 3½mal so viel Schwefel, als das einfach Schwefelkalium. Das Andere, welches beim Glühen von vierfach Schwefelkalium mit Schwefel in einem Strome von Schwefelwasserstoff entsteht, enthält 4½mal so viel Schwefel, als das einfache.

260. Mit der Schwefelsäure bildet das Kali das *einfach* und das *doppelt schwefels. Kali. Einfach schwefels. Kali, schwefels. Kali, Sulfas Lixivae, Kali sulfuricum* $\dot{K}\ddot{S} = 109{,}1081 - 54{,}75\ \dot{K} + 45{,}25\ddot{S}$, heisst auch *Specificum purgans Paracelsi, Tartarus vitriolatus, Panacea holsatica, Arcanum duplicatum, Sal de duobus, Sal polychrestum Glaseri.* Zwei Bereitungsarten desselben wurden zuerst und zugleich von Oswald Kroll im J. 1634 bekannt gemacht, eine andere lehrte Georg Bussius in der Mitte des siebzehnten Jahrhundertes, indem er den Rückstand von der Bereitung des Scheidewassers dazu vorschlug, eine vierte (durch Verpuffen des Salpeters mit Schwefel) hat Glaser angegeben; mit seiner Untersuchung haben sich besonders Stahl, Wenzel, Kirwan, Dalton und Bucholz beschäftiget. In der Natur wird es vorzüglich im Pflanzenreiche gefunden; es kommt jedoch auch im Mineralreiche und in einigen animalischen Flüssigkeiten vor. Das schwefels. Kali durch Neutralisation der Schwefelsäure mit Kali zu bereiten, ist nicht nöthig, da man es als Nebenproduct bei mehreren Operationen ohne viele Mühe und Kosten rein erhält. So ist der Rückstand bei der Bereitung der Salpetersäure saures schwefels. Kali und kann leicht durch Auflösen in heissem Wasser, durch Neutralisation der Lösung mit kohlens. Kali, und durch Krystallisation in einfach schwefels. Kali umgewandelt werden. Eben so erhält man bei der Bereitung der kohlens. Magnesia durch Zerlegung des Bittersalzes mit kohlens. Kali, bei der Essigsäure-Bereitung, aus essigs. Kali mit Schwefels. und bei Bereitung der englischen Schwefelsäure brauchbares schwefels. Kali. Das im Handel vorkommende Arcanum duplicatum ist, wenn es sich bei der chemischen Untersuchung rein zeigt,

Digitized by Google

nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen ebenfalls anwendbar. — Das *schwefels. Kali* bildet rhombische vierseitige Säulen oder doppelte vier- und sechsseitige Pyramiden, welche einen starken Glanz haben, ohne Geruch, von bitterlich salzigem Geschmack, luft- und feuerbeständig sind. Es ist in Wasser schwer löslich, 100 Th. Wasser lösen bei 0° 8,36 Th. und bei jedem Grade über 0° 0,2176 Th. mehr auf. Im Weingeiste ist es unlöslich. Durch Kohle und H. wird es in der Glühhitze zu Schwefelkalium reducirt. Als auflösendes und abführendes Arzneimittel wird es besonders in der Armenpraxis sehr geschätzt.

261. Das *saure schwefels. Kali, Sulfas Lixivae acidus, Kali sulfuricum acidum* $\dot{K}\,\ddot{S}^{3}\,\dot{H}^{3} = 181{,}7204 = 32{,}46\ \dot{K} + 55{,}16\ \ddot{S} + 12{,}38\ \dot{H}$, *doppelt schwefels. Kali, Kali bisulfuricum* wird erhalten, wenn man 56,4 conc. Schwefels. mit 2 Th. Wasser verdünnt, in dieser Mischung 100 Th. einfach schwefels. Kali auflöst und die erhaltene Salzlösung krystallisiren lässt. Es wurde zuerst von Lowitz bei der Bereitung der krystallisirbaren Essigs. gewonnen, sodann von einem angeblichen Baron v. Hirsch unter dem Namen philosophisches Goldsalz *(Sal auri philosophicum)* als Geheimmittel zu hohen Preisen verkauft, bis Klaproth's Untersuchung die Betrügerei nachgewiesen hat. — Das *zweifach-schwefels. Kali* krystallisirt in Säulen, welche an der Luft oberflächlich verwittern, einen sauren, fast beissenden Geschmack haben, in der Hitze leicht schmelzen, wie Öl zerfliessen und beim starken Glühen den zweiten Antheil Säure fahren lassen. Es ist in 2 Th. kaltem Wasser löslich; bei der Siedhitze löst es sich in etwas mehr als der Hälfte seines Gewichtes auf. Nach Geiger krystallisirt beim Erkalten einer aus 1 Th. sauren schwefels. Kali und 1½ Th. warmen Wasser bestehenden Lösung ein Theil als einfach saures Salz. Der Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung ebenfalls einfach schwefels. Kali. Es wird zuweilen als Arzneimittel angewendet.

Digitized by Google

Das *Schwefelcyan-Kalium* 40,33 K + 5967 CyS, auch *schwefelblausaures Kali* genannt, wird nach Duflos leicht in Krystallen erhalten, wenn man zu einer wässrigen Quecksilbercyanidlösung dreifach Schwefelkalium bis zum Aufhören der Trübung zusetzt und die filtrirte Flüssigkeit abdampft. Es erscheint in vierseitigen Säulen, welche keinen Geruch, aber einen beissenden kühlenden Geschmack haben, an der Luft zerfliessen und in Wasser leicht löslich sind. Diese Auflösung ist schwefelblausaures Kali und bringt in Eisenoxydsalzlösungen eine dunkel blutrothe Färbung hervor (schwefelblaus. Eisenoxyd oder dreifach Schwefelcyaneisen), welches bei sehr grosser Verdünnung ins Hellrothe übergeht. Sie dient daher als empfindliches Reagens auf Eisenoxyd. Auch mit dem Selen vereiniget sich das Kalium, und zwar unter Feuererscheinung und beim Überschusse des Kaliums sogar mit Explosion; das Selenkalium = KSe ist aber nicht officinell.

262. *Jodkalium, Kalium jodatum, Jodetum Kalii,* KJ = 206,8206 — 23,8 K 76,2 J., *hydriodsaures Kali, Kali hydriodicum, Hydriodas Lixiae.* Man erhält diese Verbindung, welche auch in der Natur vorzukommen scheint, indem man Jod in einer frisch bereiteten filtrirten alkoholischen Schwefelkaliumlösung auflöst, die milchweisse Flüssigkeit durch das Filtrum vom ausgeschiedenen Schwefel befreit, sodann abdampft und krystallisirt; oder indem man Hydriodsäure mit Kali sättiget und die filtrirte hydriods. Kalilösung abraucht und krystallisirt; oder indem man zerriebenes Jod in Ätzkalilauge mit Hülfe gelinder Wärme bis zur völligen Entfärbung und Sättigung auflöst, die Flüssigkeit zur Trockne abraucht, die trockne Masse durch ½ Stunde in schwacher Rothglühhitze ausglüht, sodann in der nöthigen Menge dest. W. auflöst; oder indem man 2 Th. Jod mit 1 Th. reiner, rostfreier Eisenfeile und ungefähr 10 Th. dest. W. zusammenmischt, das dunkelbraune, anfangs sich erhitzende Gemische durch öfteres Umrühren und gelindes Erwärmen schnell zu entfärben sucht, sodann filtrirt und die erhaltene Flüssigkeit mit kohlens. Kali so lange versetzt, als noch ein schmutzig grüner Niederschlag entsteht. Das auf diese Weise gebildete, und durch das Filtrum vom kohlens. Eisenoxyduloxyde getrennte hydriodsaure Kali reagirt so, wie das auf die vor-

Digitized by Google

hergehende Art dargestellte, gewöhnlich alkalisch; sie werden daher durch Zusatz von Hydriodsäure zuerst neutralisirt, dann filtrirt, abgedampft und krystallisirt.

Bei der Behandlung des Jods mit Ätzlauge entsteht jods. und hydriods. Kali; beide werden durch das Glühen in Jodkalium umgewandelt, welches nicht selten kohlens. Kali beigemengt enthält und daher alkalisch reagirt. Kommt aber ein Gemenge von Jod und Eisenfeile mit Wasser zusammen, so wird bei heftiger gegenseitiger Einwirkung durch Wasserzerlegung hydriods. Eisenoxydul gebildet, welches in der noch übrigen oder neu hinzugesetzten Menge Wasser sich löst und durch doppelte Wahlverwandtschaft bei der Versetzung mit einfach kohlens. Kali unlösliches kohlens. Eisenoxydul und hydriods. Kali liefert, das gewöhnlich mit dem im Überschusse zugesetzten kohlens. Kali verunreiniget ist. Beim Krystallisiren und Abdampfen zur Trockne wandelt sich unter Wasserbildung das hydriods. Kali in Jodkalium um.

263. Das *Jodkalium* bildet rechtwinkliche vierseitige Säulen, welche kein Krystallwasser enthalten, im reinen Zustande geruchlos und luftbeständig sind, einen scharf und stechend salzigen Geschmack haben. Es schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen perlmutterglänzenden Masse. Bei höheren Hitzegraden verflüchtiget es sich. In $\frac{3}{4}$ Th. Wasser löst es sich bei gewöhnlicher T. auf. Die wässrige Lösung ist hydriods. Kali, welches noch eine beträchtliche Menge Jod aufnimmt, dadurch röthlichbraun gefärbt und in hydriodigsaures Kali umgewandelt wird. Beim Aussetzen einer solchen Lösung an die Luft oder beim Kochen derselben wird sie wieder wasserklar, indem das Jod davon geht. In Weingeist ist das Jodkalium ebenfalls löslich. Durch wässrige Schwefels., Salpeters. und durch Chlor wird daraus Jod abgeschieden, durch conc. Schwefels. wird das hydriods. Kali in eine dunkelbraune, flüchtige Flüssigkeit verwandelt. Mit Quecksilbersublimatlösung liefern 100 Th. Jodkalium, in der nöthigen Menge dest. W. gelöst, 137 Th. rothes Jodquecksilber. — Das Jodkalium ist weniger giftig, als das reine Jod, und wird daher letzterem als Arzneimittel häufig substituirt. Lugol, der die Jodpräparate mit besonderem Fleisse geprüft hat, empfiehlt das mit mehr

Digitized by Google

oder weniger Jod vermischte Jodkalium sowol in wässriger Lösung als auch in Verbindung mit Fett (am besten mit dem nicht so leicht ranzig werdenden Rindermarke) zum innerlichen, vorzüglich aber zum äusserlichen Gebrauche. Mit Bleipflaster lässt sich Jodkalium ohne gegenseitige Zersetzung nicht vermischen.

Das im Handel vorkommende Jodkalium ist gewöhnlich ein weisses, stark alkalisch reagirendes, grobes Pulver oder eine derlei körnige Masse, welche häufig mit kohlens. Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, schwefels. Kali u. dgl. verunreiniget ist und diese Verunreinigungen beim Auflösen in absolutem, oder wenigstens 40gradigem Alkohol ungelöst zurücklässt.

264. Das *Chlorkalium* $K\dot{C}l = 93{,}2566 - 53\,K + 47\,\dot{C}l$, auch *Digestivsalz, Sal digestivum Sylvii, Sal febrifugum Sylvii* genannt, wird gebildet, wenn Kalium in Chlorgas verbrennt, was durch Selbstentzündung schon bei gewöhnlicher T. und mit rother lebhafter Flamme vor sich geht, wenn Chlorgas über glühendes Kali oder Jodkalium, oder wenn über erhitztes Kalium salzsaures Gas geleitet, oder wenn salzsaures Kali krystallisirt oder zur Trockenheit abgedampft wird. Oft wird es als Nebenproduct bei andern Operationen gewonnen, als bei der Bereitung der Seife, des Glases, des chlors. Kali's, des kohlens. Natron's u. s. f. Es kommt in allen drei Naturreichen vor. Das Chlorkalium bildet gewöhnlich säulenförmig verlängerte Würfel, seltner Octaëder (beim Krystallisiren aus einer Pottaschenlösung), welche geruchlos und luftbeständig sind, einen dem Kochsalze ähnlichen Geschmack und ein spec. Gew. von 1,836 haben, beim Erhitzen verknistern, in der Rothglühhitze schmelzen und in der Weissglühhitze sich verflüchtigen. 100 Th. Wasser von 0° lösen 29,23 Th. Chlorkalium auf, und auf jeden Grad über 0 noch 0,2738 Th. mehr. Diese Auflösung ist salzsaures Kali, und lässt beim Zusatze von Schwefels., Weinsteinsäure, Traubensäure und Salpeters. die Salzsäure fahren.

265. Das *chlors. Kali, Chloras Lixivae s. kalicus* $\dot{K}\dddot{C}l = 153{,}2566 - 38{,}5\,\dot{K} + 61{,}5\,\dddot{C}l$, früher *oxydirt salzsaures Kali, Kali muriaticum oxygenatum, Lixiva oxymuriatica* genannt, wurde zuerst von Higgins dargestellt, von Berthollet aber im J. 1786 abermals entdeckt und sehr genau untersucht. Seine Zusammensetzung wurde erst durch die sorgfältige Prüfung des Chlors richtig erkannt. Man erhält dieses Salz, indem man Chlorgas durch kohlens. Kalilösung bis zur völligen Sättigung durchströmen lässt. Nach Geiger ist hierzu folgendes Verhältniss das zweckmässigste: zu einem in eine Tubulatretorte zu bringenden Gemenge von 13 Th. Kochsalz, 9

Digitized by Google

Th. Braunstein und 20 Th. Schwefels., die mit 10 Th. Wasser vorher verbunden worden ist, ist eine in eine hohe cylindrische, mit der Retorte mittelst eines Verbindungsrohres vereinigte, Flasche zu füllende Kalilösung aus 15 Th. kohlens. Kali und 38 Th. Wasser erforderlich. Die Kalilösung wird anfangs beim Einströmen des Chlors gelb, setzt aber bald einen krystallinischen glänzenden Niederschlag ab, fängt zu brausen an, und entwickelt auch mehrere Tage nach beendigter Operation noch immer etwas kohlens. Gas. Ist die Gasentwicklung gänzlich vorüber und wird kein chlors. Kali weiter ausgeschieden, so werden die gebildeten Krystalle abgesondert, und durch Auflösen in ihrem doppelten Gewichte kochendem Wasser und Krystallisiren der filtrirten Lösung gereiniget. Die Theorie dieser Darstellung ist bereits bekannt. Das auf dieselbe Weise in Fabriken bereitete Salz muss, wenn es als Arzneimittel verwendet werden soll, durch Umkrystallisiren vom beigemengten salzs. oder salpeters. Kali sorgfältig gereiniget werden. Nach Liebig erhält man aus dem chlorigs. Kalke (Chlorkalk), der durch Erhitzen im trocknen oder nassen Zustande zum Theil in chlors. Kalk verwandelt, sodann mit Wasser ausgezogen worden ist, durch Fällung der kochenden Lösung mit kohlens. Kali, ein in Nadeln und Prismen krystallisirendes chlors. Kali. Gewöhnlich krystallisirt das chlors. Kali in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, oder in vier- und sechsseitigen geschobenen Tafeln von 1,989 spec. Gew., welche luftbeständig sind, einen kühlend salzigen, unangenehmen, dem Salpeter ähnlichen Geschmack haben, beim Zerstossen im Mörser prasseln, leuchten und Funken sprühen, und in verschlossenen Gefässen erhitzt, vor dem Glühen schmelzen, in der Glühhitze aber 39,15 Proc. ihres Gewichtes Oxygengas liefern und in Chlorkalium sich umwandeln. Das chlors. Kali verpufft sehr leicht, oft schon beim Reiben und Schlagen mit brennbaren Körpern, wie mit Schwefel, mit Kohle, mit Phosphor, mit Schwefelkalium, mit Zinnober, Zucker, flüchtigen Ölen u. s. f., und zwar mit heftiger, selbst gefährlicher Explosion (Percussionspulver). Wird ein Gemenge dieses Salzes mit Zucker, Zinnober, Schwefel oder Kohle in Schwefelsäure getaucht, so bricht Feuer ohne Explosion aus (Zündhölzchen). 100 Th. Wasser lösen bei 0° 3⅓ Th., bei 15° 6 Th., bei 35° 12 Th., bei 49° 19 Th. und bei 104° (dem Siedepuncte der gesättigten Lösung) 60 Th. chlors. Kali auf. Es ist in neuer Zeit in Pulverform als innerliches Arzneimittel angewendet worden. Ausser der Verunreinigung desselben mit Chlorkalium, welche durch salpeters. Silberoxyd erkannt wird, ist die mit Salpeter ziemlich häufig. Man erkennt diese durch die alkalische Reaction des, beim starken Glühen des Salzes zurückbleibenden, Chlorkaliums.

Digitized by Google

266. Das *Bromkalium*, dessen Bereitung aus dem Vorhergehenden schon bekannt ist, und das hydrobroms. Kali, welches aus dem Vorigen durch Auflösen in Wasser entsteht und durch unmittelbare Vereinigung der Bromwasserstoffs. mit Kali erhalten werden kann, kommen in den meisten Verhältnissen und Eigenschaften mit dem Chlorkalium und hydrochlors. Kali überein; sie sind auch in der neuesten Zeit rücksichtlich ihrer arzneilichen Wirkungen mit diesen Körpern übereinstimmend gefunden worden. — Das *Fluorkalium* ist, so wie die Verbindung der *Flusssäure mit* demselben und dem *Kali*, und das *Fluorboron-Fluorkalium* ohne Anwendung. — Das *Kalium* verbindet sich ferner *mit* mehreren *Metallen*, wie mit Arsen, Natrium, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Quecksilber und Platin, und zwar theils unmittelbar durch Zusammenschmelzen des Kaliums mit diesen Metallen, oder ihren Oxyden, oder durch starkes und langes Glühen eines sorgfältig bereiteten Gemenges von saurem, weinsaurem Kali mit den fein vertheilten Metallen in einem unvollkommen verkitteten Tiegel. Die meisten dieser Legierungen (jene, welche durch unmittelbares Zusammenschmelzen erhalten werden können) werden im Wasser zersetzt, das Kalium wird oxydirt und das andere Metall bleibt schwammig zurück. Auch die übrigen zersetzen sich schnell an der Luft und im Wasser. Das Amalgam von Kalium löst andere Metalle auf, und amalgamirt auch die Oberfläche von Eisen und Platin, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden. — Das *Kieselkalium*, welches bei der Reduction der Kieselsäure erhalten wird, ist eine braune, zusammengesinterte, nicht metallische Masse, welche das Wasser mit Hydrogengasentwicklung und mit Hinterlassung von Kiesel zersetzt, oder bei einem grösseren Gehalte von Kalium gänzlich in kieselsaures Kali umgewandelt wird. — Das Kalihydrat oder kohlensaure Kali schmilzt in der Glühhitze mit 3 Th. Kieselerde zu einer sehr strengflüssigen und daher nicht leicht verwendbaren Glasmasse zusammen, dem *Kaliglas* oder *kiesels. Kali*. Werden 15 Th. Quarzpulver mit 10 Th. kohlens. Kali und 1 Th. Kohle (zur Zersetzung und Ausscheidung der allenfalls vorhandenen Schwefels.) in der Glühhitze zusammengeschmolzen, wird die harte, blasige, grauschwarze Glasmasse nach dem Pulvern mit 5 Th. Wasser gekocht und die Lösung abgedampft, oder wird wässriges Kali mit Kieselsäure gesättiget und die Lösung abgedampft, so erhält man das *Wasserglas* (Fuchs), welches in gut getrocknetem Zustande aus $26\,\dot{K} + 62\,\dot{Si} + 12\,\dot{H}$ besteht, aus der Luft etwas Feuchtigkeit anzieht, in kaltem Wasser schwer, in warmem aber leicht löslich ist, und von Fuchs als brennbare Stoffe, wie z. B. Holz u. s. w., vor der Entzündung schützender Firniss empfohlen wurde. Wird Kieselsäure mit überschüssigem kohlens.

Digitized by Google

Kali geglüht, so erhält man nach dem Erkalten eine glasartige Masse, welche an der Luft zerfliesst, in Wasser leicht löslich, ein Gemische von kiesels. Kali und kohlens. Kali (indem 1 M. Gew. Kohlens. durch 2 M. G. Kiesels. ausgeschieden wurde) ist, und *Kieselfeuchtigkeit* heisst. Übrigens erhält man sowol durch Auflösen von [a]Kiesels. als durch Kochen der [b]Kiesels. und des Glases in einer conc. Kalilauge ein *lösliches Glas*. Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Kiesels. mit 4 Th. Kalihydrat und Abgiessen des Flüssigen von der durch Abkühlung zum Theil schon erstarrten Masse, erhielt Berzelius *krystallisirtes kiesels. Kali* in perlmutterglänzenden Gestalten. — Dass sich das Kali sowol auf trocknem als auf nassem Wege mit der Alaunerde verbindet, wurde schon erwähnt.

267. Die schwefels. Alaunerde bildet mit dem Kali ein Doppelsalz, den *Kalialaun, Alumen, Sulfas Aluminae et Lixivae crystallisatus, Sulfas aluminico-kalicus cum Aqua, Argilla sulfurica alkalisata* $\dot{K}\,\ddot{S} + \ddot{Al}\,\ddot{S}^{4} + 24\,\dot{H} = 593{,}6400$ — $18{,}38\,\dot{K}\,\ddot{S} + 36{,}15\,\ddot{Al}\,\ddot{S}^{3} + 45{,}47\,\dot{H}$. Der Alaun war schon den Alten bekannt, und wurde in Syrien zu Edessa, später Rocca (daher Rocca-Alaun genannt) bereitet, seit drei Jahrhunderten wird er nun auch in Europa (zuerst in Italien, dann in Deutschland, Frankreich, England, Ungarn u. s. f.) fabriksmässig gewonnen. Er scheint hie und da schon gebildet in der Natur vorzukommen und zwar krystallisirt in der Nähe von Vulkanen, wie in der Gegend von Solfatara, in Höhlen auf der Insel Milo im mittelländischen Meere, zu Capo Miseno in der Alaungrotte und in Südamerika; aufgelöst findet man ihn nicht so selten in mineralischen Quellen und einigen Seen in Toscana; sein technischer Gebrauch ist jedoch so ausgebreitet, dass er wol grösstentheils mit Hülfe der Kunst gebildet werden muss. Man verwendet dazu die sogenannten Alaunerze. Das reinste Alaunerz bilden die Alaunsteine, vorzüglich die von Tolfo bei Civita Vecchia, in Piombino, in Ungarn (Munkatsch) u. s. w., welche zum Theil aus basisch schwefels. Alaunerde, Kali, zum Theil aus schwefelhaltigem Thon bestehen. Man braucht sie nur in Öfen zu erhitzen, um aus der zerfallenen Masse löslichen Alaun zu bekommen, sie werden

Digitized by Google

jedoch nachher noch 40 Tage lang der Luft ausgesetzt, dann mit warmen Wasser behandelt, wodurch noch Alaun gebildet wird, der sodann im Wasser sammt der schon vorhandenen sich auflöst, und die unlöslichen Metalloxyde und Kiesels. zurücklässt. Andere Erze, wie der kiesige Thon, den man zu Schwemsal in Sachsen findet; der Alaunschiefer, welcher Steinöl und Schwefelkies beigemengt enthält; das bituminöse Alaunerz, welches durch seinen grossen Gehalt an Steinöl und Erdharz mit Flamme brennt, bedürfen einer besonderen Vorbereitung, damit sie zur Bildung des Alaunes tauglich werden. Sie müssen nemlich bis zur gänzlichen Entfernung des Erdharzes und zur theilweisen des Schwefels geglüht, sodann durch längere Zeit von 2 bis 12 Monaten und länger an der Luft der Verwitterung überlassen werden, damit das Schwefelalumium und Schwefeleisen durch Anziehen von Oxygen und Wasser in schwefels. Alaunerde und schwefels. Eisenoxydul sich umwandeln. Man kann diese Metamorphose durch öfteres Umschaufeln und Begiessen der Masse mit Wasser etwas beschleunigen. Sobald sie gänzlich zerfallen ist, wird sie ausgelaugt, die Lauge auf frische, geröstete Erze gegossen, bis sie ein spec. Gew. von 1,15 hat, worauf sie in bleiernen Pfannen bis auf 1,35 spec. Gew. abgedampft wird. Sie setzt dabei schwefels. Eisenoxydul ab, enthält aber, wenn nicht schon beim Rösten zwischen den Erzen schichtenweise Reisigbündel verbrannt und eingeäschert worden sind, zu wenig Alkali zur Alaunbildung. Dieses wird daher meistens durch Zugiessen von Aschenlauge, Pottasche, Seifensiederfluss, Glasgalle oder durch Zusatz von Urin (Ammoniak-Alaun) hinzugefügt, wodurch entweder Alaunmehl niederfällt, oder bei geringerem Concentrationsgrade der Flüssigkeit eine Alaunlauge entsteht, die abgedampft und in Fässer zur Krystallisation gebracht wird. Die Krystalle oder das Mehl werden gewaschen, getrocknet, und in so viel Wasser gebracht, dass bei der Siedhitze eine gesättigte Lösung erhalten wird, welche in Fässer abgegossen in Krystallen anschiesst. Nach 10 bis 16 Tagen werden die Fässer zer-

Digitized by Google

legt, indem der Alaun in Gestalt eines festen Kuchen sich an dieselben angelegt hat, in dessen Höhlung er in grosse pyramidale Krystalle ausgebildet ist. Diese Art der Krystallisation heisst sein Versteinern. In Paris wird eisen- und kalkhaltiger Thon zur Alaunbereitung benutzt, indem man ihn nach dem Glühen in bleiernen Gefässen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und die auf diese Weise gewonnene saure schwefels. Alaunerdelösung mit schwefels. Kali oder schwefels. Ammoniak versetzt, abdampft und krystallisirt. Bei der Zersetzung des Salpeters durch Thon erhält man als Rückstand in den Retorten eine Verbindung von Thonerde, Kali, Eisenoxyd und Kieselsäure, welche durch Schwefels. in Alaun umgewandelt werden kann.

268. Der *Alaun* kommt im Handel in ziemlich grossen Krystallgruppen, welche aus Octaëdern, seltner aus Würfeln (römischer Alaun von Tolfo) gebildet, an der Oberfläche etwas verwittert, und dadurch weiss und mehlig (der römische ist vom Eisenoxyde, der Braunschweiger vom Kobaltoxyde röthlich gefärbt), sonst aber beinahe durchsichtig sind, einen muschligen glasigen Bruch und einen anfangs süssen, hintennach aber herben, schrumpfenden widrigen Geschmack haben. Der Alaun schmilzt schon bei gelinder Hitze (92°) in seinem Krystallwasser, während dem Verdampfen desselben bläht er sich sehr stark auf, und verwandelt sich endlich ganz in eine weisse, leichte, schwammige Masse, in *gebrannten Alaun*, *Alumen ustum*, *wasserfreien Alaun*, *Sulfas aluminico-kalicus anhydrus*, $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{A}l\ddot{S} = 323.6910$. Zur Darstellung desselben bedient man sich gewöhnlich eines weiten Schmelztiegels, worin man den Alaun noch überdiess in kleinen Parthien (wegen sonstigen Überschäumens) zu einer schwammigen Masse brennt, welche man von dem vielleicht schon zu sehr gebrannten und dadurch fest gewordenen Theile trennt, und an einem trocknen Orte aufbewahrt. Der frisch gebrannte Alaun ist durch seine starke Cohäsion in Wasser unlöslich und daher geschmacklos (aber austrocknend und gelinde ätzend), er wird jedoch durch

Digitized by Google

Aussetzen an die Luft nach einiger Zeit wieder löslich, während der zu stark gebrannte Alaun auch nachher grösstentheils unlöslich bleibt. In der Glühhitze entweicht nemlich jene Schwefels., welche im Alaun mit der Thonerde verbunden ist, und zwar theils als solche im wasserfreien Zustande, theils schon zersetzt als schwefligs. und Oxygen-Gas, und lässt die Alaunerde mit schwefels. Kali zurück. Krystallisirter Alaun liefert in verschlossenen Gefässen erhitzt wässrige schweflige Säure, den sogenannten *Alaungeist*. Wird Alaun mit Kohle oder einem kohlenstoffhaltigen Körper geglüht, so erhält man einen sehr entzündlichen *Pyrophor* (Homberg'scher Pyrophor), dessen Entzündung nach den Versuchen von Gay-Lussac von der grossen Brennbarkeit des Schwefelkaliums, das in fein vertheiltem Zustande mit Luft und Wassergas in Berührung kommt, herrührt. Der Alaun ist nach Brandes bei + 12,5° in 13,3, bei 21° in 8,2, bei 25° in 4,5, bei 37,5° in 2,2, bei 50° in 2, bei 62,5° in 0,4, bei 75° in 0,1 und bei 87,5° in 0,06 Th. Wasser löslich. Die Auflösung röthet Lackmus, scheidet beim Zusatze einer geringen Menge Kali basische schwefels. Alaunerde mit Kali, beim Zumischen einer grösseren Menge die Thonerde als Magma aus, welches sich im Überschusse von Kali wieder auflöst, während das, den Alaun oft verunreinigende, Eisenoxyd in braunen Flocken sich absetzt. Dieses Oxyd wird übrigens in der Alaunlösung selbst durch Galläpfeltinctur oder eisenblaus. Kali entdeckt, so wie die Gegenwart des Kupferoxydes (aus den Krystallisirgefässen) durch Ammoniak oder eisenblaus. Kali angezeigt wird. In Alkohol ist der Alaun unlöslich. Der Alaun, sowol der krystallisirte als der gebrannte, findet häufige Anwendung in der Medizin, innerlich und äusserlich. Bei seinem Gebrauche darf nicht unbeachtet bleiben, dass er durch die reinen und kohlens. Alkalien und durch viele Salze, wie Salmiak, Salpeter, essigsaures Bleioxyd, Quecksilbersalze, zersetzt wird. — *Schwefels. Alaunerde-Kali-Ammoniak, Kali-* und *Ammoniak-Alaun* entsteht beim Vermischen einer sauren schwefelsauren Alaunerdelösung mit Kali und Ammoniak

Digitized by Google

haltenden Körpern zugleich, und kommt in seinen Eigenschaften zum Theil mit dem Kalialaun, zum Theil mit dem Ammoniakalaun überein.

269. Mit der arsenichten Säure verbindet sich das Kali zu *arsenichtsaurem Kali, Arsenis Lixivae, Kali arsenicosum*, einer gelben, klebrigen, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch, welche in sehr verdünntem Zustande unter dem Namen *Solutio arsenicalis s. Fowleri*, als Arzneimittel innerlich angewendet wird. Zu diesem Zwecke werden gewöhnlich gleiche Theile weisser Arsenik und Weinsteinsalz in kochendem destillirten Wasser gelöst, die erkaltete Auflösung filtrirt, mit Alkoholat der Angelica und der zur Gleichförmigkeit des Präparates nöthigen Menge destill. Wassers versetzt und sorgfältig aufbewahret. — Mit der Arseniksäure bildet das Kali ein *zweidrittel*, ein *einfach* und ein *doppelt arseniksaures Kali (Arsenas Lixivae, Kali arsenicicum)*, wovon das letztere, wiewol selten und in sehr geringer Gabe, als innerliches Arzneimittel gegen das Wechselfieber benutzt wird. Man erhält es entweder durch Verpuffen eines Gemenges aus gleichen Theilen arsenichter Säure und Salpeter, oder durch Vermischen von wässrigem kohlens. Kali mit so viel Arseniksäure, dass die Flüssigkeit Lackmuspapier röthet, die Röthung aber beim Trocknen des Papiers wieder verschwindet, worauf man sie abdampft und krystallisirt. Es schiesst in grossen vierseitigen Prismen mit pyramidalen Zuspitzungen an, ist mit dem doppelt phosphors. Kali isomorph, hat ein spec. Gew. von 2,638 und einen salpeterähnlichen Geschmack. An der Luft bleibt es unverändert, verliert bei 288° nur wenig, während dem Schmelzen in der Rothglühhitze aber alles Krystallwasser, ist sodann blassgelb und sehr dünnflüssig, worauf es beim Erstarren zwar wieder weiss, aber undurchsichtig wird und zerspringt. Die Krystalle lösen sich in 5,3 Wasser von 6°; eine solche Lösung ist wasserhell, fällt die Salze der erdigen Alkalien nicht, und hat ein spec. Gew. von 1,1134. Von heissem Wasser bedürfen sie viel weniger zur Auflösung; in Alkohol sind sie unlöslich.

Digitized by Google

Natrium *(Sodium)* **Na = 29,0897.**

270. Das *Natrium, Natronium,* wird auf dieselbe Art, wie das Kalium, entweder aus dem Natronhydrate oder aus verkohltem weinsauren Natron mit Kohle dargestellt. Es wurde von Davy im J. 1807 entdeckt, und ist weiss, dem Silber ähnlich, weicher und geschmeidiger, als die übrigen Metalle, lässt sich sehr leicht zu dünnen Blättern ausdehnen, behält seine Geschmeidigkeit auch beim Gefrierpunct, hat bei + 15° ein spec. Gew. von 0,972; wird bei + 50° weich, schmilzt bei + 90°, verflüchtiget aber bei der Hitze des schmelzenden Glases noch nicht. An der Luft oxydirt es langsam, bedeckt sich mit einer Rinde von Natron; durch Wärme wird diese Oxydation beschleuniget; die Entzündung desselben erfolgt aber erst bei der Glühhitze, wobei es sodann Funken sprüht. Auf Wasser wird es ohne Entzündung, wiewol manchesmal mit Funkensprühen, sehr heftig oxydirt; wird es mit Wasser nur befeuchtet, so entzündet es sich sogleich. Im Allgemeinen hat es zum O. weniger V. als das Kalium, es zersetzt aber die meisten andern oxydirten Körper. Es hat, wie das Kalium, drei Oxydationsstufen, wovon das *Suboxyd* wahrscheinlich = Na ist, und auf dieselbe Weise, wie das Kaliumsuboxyd, erhalten wird, dem es auch in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Das *Natriumoxyd,* das *Alkali Natron,* Na = 39,0897 — 74,42 Na + 25,58 O., kommt in der Natur sparsamer vor, als das Kali, theils mit Kieselsäure vereinigt in Mineralien, theils mit einigen organischen Stoffen in den Körpern der Thiere und Pflanzen, und zwar vorzüglich in den thierischen Organismen. Es wird in wasserfreiem Zustande auf dieselbe Art, wie das reine Kali, gewonnen, von dem es sich in seinen äusseren Charakteren nur durch seine schwerere Schmelzbarkeit und viel geringere Flüchtigkeit unterscheidet. Es löst sich in Wasser leicht unter Erhitzung auf, und hält sodann selbst bei der heftigsten Hitze 0,223 davon zurück, womit es das gewöhnliche *Natronhydrat, Ätznatron, Natrum causticum purum,* $\dot{N}a\dot{H}$ = 50,3376 — 77,66 Na + 22,34 H

Digitized by Google

darstellet, welches man auch bei der Zerlegung des Wassers durch Natrium, und dann in reinerem oder unreinerem Zustande auf dieselbe Art aus dem kohlens. Natron, wie das Kalihydrat aus dem kohlens. Kali, erhält. Das Natronhydrat unterscheidet sich so wenig von dem Kalihydrate, wie das reine Natron von dem reinen Kali. Es krystallisirt bei starker Kälte aus der concentrirten wässrigen Lösung in weissen, vierseitigen, leicht schmelzbaren Tafeln, welche an der Luft sehr schnell Kohlens., und anfangs auch etwas Feuchtigkeit anziehen, bald aber zu einem trocknen Pulver zerfallen, indem das gebildete kohlens. Natron ein an der Luft fatiscirendes Salz ist. Seine Auflösung in Wasser heisst *Ätznatronlauge*, *Liquor Natri caustici*, und wird auf dieselbe Art bereitet, wie die Ätzkalilauge. Zu den Säuren hat das Natron eine geringere V., als das Kali, indessen zerlegt es doch die meisten übrigen Salze. Die officinellen *Natronsalze* sind farblos und feuerbeständig, wenn die Säure nicht zerstört wird. Alle Natronsalze sind in Wasser löslich, und zwar viele leichter, als die Kalisalze. Sie sind in der Regel entweder luftbeständig, oder sie verwittern und unterscheiden sich überdiess durch ihre Zersetzbarkeit mittelst Kali, durch die verschiedenen Krystallformen, durch den meistens bedeutenden Gehalt an Krystallwasser, und durch die negative Eigenschaft, dass ihre Auflösungen mit Weinsäure, salzs. Platin und mit Liebig's Kohlenstickstoffsäure keinen Niederschlag bilden. — Das *Natriumsuperoxyd* $\ddot{N} = 88{,}1794 — 65{,}98\ Na + 34{,}02\ O.$ erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium bis zum Glühen in Oxygengas erhitzt wird. Es hat eine schmutzig grünlichgelbe Farbe, und ist etwas schwerer schmelzbar, als Kaliumsuperoxyd. — Man kennt keine Verbindung des Natriums mit Hydrogen; die olivenfarbige Substanz des Natriums scheint aber analog der olivenfarbenen Substanz des Kaliums, ein *Stickstoffnatrium* zu seyn. — Das *salpetersaure Natron*, *Rhomboidalsalpeter*, *cubischer Salpeter*, findet sich natürlich in mächtigen Lagern in Peru, krystallisirt in Rhomben, schmeckt

Digitized by Google

etwas mehr bitter, als Salpeter, verpufft mit brennbaren Körpern schwächer, als derselbe, und löst sich in 3 Th. kaltem, in weniger als 1 Th. heissem Wasser auf. Da es in krystallisirtem Zustande kein Wasser hält, so ist die ihm entsprechende Formel $\dot{Na}\ddot{\dot{N}} = 106{,}7933$.

271. Mit der *Kohlensäure* verbindet sich das *Natron* zu *einfach*, zu *anderthalb* und zu *doppelt* kohlens. Natron. Das *einfach kohlens. Natron*, *Carbonas Sodae alcalinus*, $\dot{Na}\ddot{C} = 66{,}7334 - 58{,}58\ Na + 41{,}42\ \ddot{C}$. *Natrum carbonicum*, *Sal Sodae*, *Alkali minerale*, war den Alten unter dem Namen *Nitron* bekannt, und wurde in Ägypten in der Nähe von Memphis gesammelt, später wurde es mineralisches Alkali genannt, weil es als Mineral gefunden wird; Haidinger beschreibt dasselbe unter dem Namen *Trona*. Es findet sich aber auch in mehreren andern Mineralien, als: Sodalith, Nephelin u. s. w., und wittert an vielen Stellen auf der Oberfläche der Erde aus. Auf diese Weise kommt es auch an den Natronseen in Ostindien, Persien, Ungarn vor. In den heissen Quellen von Island, Carlsbad und in vielen andern Mineralquellen ist es ebenfalls enthalten. In Südamerika wird aus einem Landsee seit langen Jahren das *Urao* gewonnen, welches aus denselben Salzen besteht, wie das Trona. An solchen Orten ist der kalkhaltige Boden gewöhnlich mit Kochsalz oder Glaubersalz haltendem Wasser getränkt, durch wechselseitige Zersetzung entsteht kohlens. Natron, welches sodann entweder efflorescirt oder in Wasser gelöst bleibt. Auf dieselbe Art wittert kohlensaures Natron aus alten Mauern, die aus einem mit Seewasser oder mit einem andern Salzwasser gelöschten Kalk aufgeführt wurden. Das auf dem Boden ausgewitterte, oder durch Austrocknen der Natronseen in der heissen Jahreszeit sich ausscheidende Salz, welches noch immer viel Glaubersalz und Kochsalz enthält, wird zusammengekehrt, und entweder in diesem Zustande (in Ungarn als *Szekso*) in Handel gesetzt, oder zuvor durch Auslaugen und Krystallisiren wenigstens von den beigemengten Erden gereiniget. Die Pflanzen,

Digitized by Google

welche an den Meeresufern, entweder von selbst wachsen, oder dort angebaut werden, nehmen aus dem Seewasser das Kochsalz auf, wandeln es in pflanzensaures Natron um, während sie im Sonnenlichte Salzsäure und bei Nacht Chlor entwickeln, und liefern sodann beim Verbrennen eine Asche, welche kohlens. Natron, statt kohlens. Kali enthält. Solche Pflanzen sind: *Salsola Kali, S. Natron, S. Tragus, Salicornia herbacea, Soda maritima, Atriplex maritima* u. s. f. Sie werden an den Meeresufern von Frankreich, Spanien, Italien und Russland gesammelt, zum Theil cultivirt, und zur Bereitung der im Handel unter dem Namen Barilla vorkommenden unreinen Soda verwendet. Gewöhnlich schneidet man sie im October und legt sie in Haufen über ein Gitter, das eine Aushöhlung des Bodens bedeckt. Wenn die Haufen fast trocken sind, so werden sie angezündet, die Asche fällt in die Höhlung, und hängt sich in grossen Klumpen zusammen (die kleineren Stücke und der Staub sind weniger geschätzt). Die rohe Soda kommt zu uns in Stücken von verschiedener Grösse, welche fest, sehr hart, schwer, trocken, klingend, löcherig sind, und eine bläuliche Farbe, hie und da aber weisse Stellen haben. Sie enthält ungefähr 20 Proc., die beste Barilla von Alicante höchstens 40 Proc. kohlens. Natron, die übrigen 60 Proc. sind salzs., schwefels., hydriods. Natron, ferner Kalk und Bittererde, kiesels. Eisen u. dgl. m. Der Kelp oder Varec, der aus eingeäscherten, im Meere selbst wachsenden Pflanzen, den Tangarten gewonnen wird, enthält höchstens 4 — 5 Proc. kohlens. Natron, und wird zur Jodbereitung verwendet (die übrigen Proc. sind die bereits genannten Natronsalze, Erden; der normannische enthält auch Phosphor und dgl.). — Die Soda wird aber auch aus mehreren Natronsalzen dargestellt, insbesondere aus dem schwefels. Natron. Man zersetzt zu diesem Zwecke das Glaubersalz entweder mit gereinigter Pottasche und scheidet sodann das schwefels. Kali und kohlens. Natron durch Krystallisation, oder man glüht ein Gemenge von Glaubersalz, Kohlenpulver und Kalk bis zum Weichwerden der Masse, giesst diese

Digitized by Google

aus, bringt sie noch heiss in kleineren Stücken in Wasser, filtrirt und krystallisirt die auf diese Art erhaltene Natronlauge. Die Kohle vereiniget sich während des Glühens mit dem O. der Schwefels. und des Kalkes, bildet Kohlens., die sich sogleich mit dem Natron verbindet, während der ausgeschiedene Schwefel und das reducirte Calcium sich zu schwer löslichem Schwefelcalcium vereinigen. In Frankreich zerlegt man den, durch Vermischen mit brenzlicher Holzessigs. gewonnenen essigs. Kalk mit schwefels. Natron, scheidet den Gyps von dem essigs. Natron und verwandelt dieses bis zur Trockne abgedampfte Salz, durch Rösten in einem Ofen in kohlens. Natron, welches in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten eine sehr reine krystallisirte Soda liefert. Zur Prüfung der Soda dient das Alkalimeter. *Zum pharmaceutischen Gebrauche* ist *bei uns die gereinigte ungarische Soda* empfohlen, welche aber durch Auflösen in der nöthigen Menge kochendem dest. W., durch Filtriren und Krystallisiren der Lauge vom Glaubersalze gereiniget, und in verschlossenen Gefässen aufbewahret werden muss.

272. Das *krystallisirte kohlens. Natron, Carbonas Sodae alcalinus crystallisatus, Soda depurata*, $\dot{N}a\ddot{C}\dot{H}^{10} = 197{,}2130$, auch *Natrum carbonicum crystallisatum depuratum*, schiesst in wasserhellen rhombischen Säulen und deren Abänderungen an, schmeckt kühlend alkalisch, reagirt stark alkalisch, verwittert schnell in trockner Luft, und schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, welches 62,76 Proc. seines Gewichts beträgt. Wird die geschmolzene Masse abgegossen, so zeigt sich ein Theil des Salzes fest, indem er sein Wasser an den geschmolzenen abgegeben hat. Dieser feste Theil liefert beim Krystallisiren ein Salz, welches ein Drittel weniger Krystallwasser enthält und an der Luft nicht fatiscirt. Lässt man geschmolzenes, krystallisirtes, kohlens. Natron erstarren, so sinkt dessen Temperatur bis auf $+29°$ oder $+29\frac{1}{4}°$; schüttelt man die Masse um, so steigt sie schnell bis auf $+33\frac{1}{3}°$, wo sie sodann stehen bleibt, so, dass diess der Gefrierpunct zu seyn scheint. Das durch Verwittern an der Luft *getrocknete kohlens. Na-*

Digitized by Google

tron, Carbonas Sodae alcalinus depuratus siccus, ist wasserfrei, und schmilzt leichter als kohlens. Kali. Das einfach kohlens. Natron erfordert 2 Th. kaltes und 1 Th. kochendes Wasser zu seiner Lösung; in Alkohol ist es unlöslich. Das einfach kohlens. Natron wird sowol selbst als Arzneimittel benutzt, als auch zur Darstellung anderer Präparate verwendet. Eine Verunreinigung mit Glaubersalz erkennt man durch den Niederschlag, den eine mit Salpeters. neutralisirte Lösung liefert. Schwefligs. Natron wird durch die Zersetzung mit Schwefels. erkannt. Die Schwefelverbindungen und Metalloxyde sind ebenfalls leicht auszumitteln.

273. Das *anderthalb kohlens. Natron*, $\dot{N}a^2\ddot{C}^3\dot{H}^4 = 206,1021 - 37,93\,\dot{N}a + 40,24\,\ddot{C} + 21,83\,\dot{H}$, kommt sehr häufig natürlich vor, und sowol die rohe ungarische Soda als das Urao und das Trona enthalten dasselbe. Es wird bei der Zersetzung des doppelt kohlens. Natrons durch Kochen dargestellt, ist leichter als das doppelt, und schwerer als das einfach kohlens. Natron in Wasser löslich und verwittert nicht.

274. Das *doppelt kohlens. Natron, säuerliches kohlens. Natron, Bicarbonas Sodae crystallisatus, Natrum carbonicum acidulum, Bicarbonas natricus cum Aqua*, entweder $\dot{N}a\ddot{C}^2\dot{H} = 105,6250 - 37,01\,\dot{N}a + 52,34\,\ddot{C} + 10,65\,\dot{H}$, oder $\dot{N}a\ddot{C}^2\dot{H}^2 = 116,8729 - 33,45\,\dot{N}a + 47,30\,\ddot{C} + 19,25\,\dot{H}$, heisst auch *neutrales, vollkommen gesättigtes kohlens. Natron, Natrum carbonicum neutrale, perfecte saturatum*, wurde von Valentin Rose entdeckt, findet sich in den natürlichen Sauerbrunnen, wie im Selterswasser u. s. w., und wird auf dieselbe Art gewonnen, wie das doppelt kohlensaure Kali. — Diejenigen Mineralwässer, welche kohlensaures Natron als vorwaltenden Bestandtheil enthalten, heissen *alkalische Mineralquellen*. Sie sind wasserklar, mehr oder weniger laugenhaft schmeckend und alkalisch reagirend. Ihr Gehalt an festen Bestandtheilen ist sehr verschieden, in einigen sehr bedeutend (wenn gleich nicht so, wie der der Bitterwasser und Soolquellen), in anderen (in den heissen) kaum einige Grane wiegend. Diese festen Bestandtheile sind nebst dem kohlens. Natron, kohlens. alkalische

Digitized by Google

Erden, schwefels. und salzs. Natron (wodurch sie den Salz- und Glaubersalzwässern nahe kommen), Eisen, Mangan, Lithion, phosphors. und einige andere Salze. Als flüchtigen Bestandtheil enthalten sie nebst der Kohlens., welche vorwaltet, Stickgas. Sie werden gewöhnlich in *erdig-alkalische*, in *salinisch-alkalische* und *muriatisch-alkalische Mineralwässer* eingetheilt, und innerlich und äusserlich benützt.

Die *künstlichen alkalischen Mineralwässer* werden auf die Weise bereitet, dass man die, in den entsprechenden natürlichen vorkommenden, Salze mit doppelt kohlensaurem Natron in einem solchen Verhältnisse in Wasser auflöst, dass bei dem Zusatze von einer gewissen Menge Schwefels. oder Salzs., nicht allein die freie Kohlens., sondern auch die erforderliche Menge schwefels. oder salzs. und kohlens. Natron erzielt wird. Struve hat dazu eigene Apparate in Anwendung gebracht, und hat nach glaubwürdigen Zeugnissen sehr gute und den natürlichen fast entsprechende alkalische Wasser gebildet.

275. Das *zweifach kohlens. Natron* krystallisirt in geschobenen vierseitigen Tafeln, die an der Luft als solche nicht verwittern, aber nach längerer Zeit einen Antheil Kohlens. an dieselbe abgeben, und sodann als einfach kohlens. Natron fatisciren. Es schmeckt schwach alkalisch, und reagirt auf Fernambuk und geröthetes Lackmuspapier alkalisch. Es löst sich in 13 Th. kalten Wassers unverändert auf; in kochend heissem Wasser entwickelt es unter Zersetzung kohlens. Gas, es wird auch beim Abdampfen einer kalten Lösung zum Theil zerlegt. Die kalte Lösung trübt die Bittersalzlösung nicht. Es wird als innerliches Arzneimittel gebraucht, und besonders zur Bereitung der Brausepulver verwendet.

276. Der *Borax*, das *borsaure Natron*, *Boras Sodae alcalescens*, *Boras natricus cum Aqua*, $\dot{Na}\dddot{B} + \dot{H}^{10} = 238{,}7053 =$ 16,37 $\dot{Na}$ + 36,52 $\dddot{B}$ + 47,11 $\dot{H}$, ist seit dem Anfange des fünfzehnten Jahrhundertes in Europa bekannt; die Chrysokolla der Alten, welche man früher für Borax gehalten hat, war nach Ure eine aus Kupferrost und Harn gebil-

Digitized by Google

dete Substanz. Der Name Borax rührt von Geber her. Der natürliche Borax, Tincal, Pounxa *(Borax nativa)* findet sich im Oriente, vorzüglich in Thibet, China und in Südamerika in zwei Bergwerken von Potosi. Dieser wird aber von den Eingebornen sogleich zur Schmelzung der Kupfererze verwendet, daher der im Handel vorkommende aus dem mittleren Asien herstammt; wo er in dem Wasser mehrerer Seen entweder schon aufgelöst enthalten ist oder sich darin erzeugt. Das Wasser solcher Seen wird in Gruben geleitet, der Verdünstung überlassen, und der Borax krystallisirt heraus, in der heissen Jahreszeit trocknen aber die Seen von selbst grösstentheils ein, daher wol der meiste Borax durch blosses Einsammeln gewonnen wird. Der rohe Borax ist, wie er im Handel gebracht wird, mit Thon und einer besondern fetten, durch das vorwaltende Alkali des Borax seifenartig gewordenen Substanz verunreinigt, und bläulich oder gelblich gefärbt. Es kommen drei Sorten roher Borax im Handel vor: der indische Borax, in kleinen mehr oder weniger unreinen Krystallen, der bengalische von Chandernagor in grossen abgerundeten Krystallen und der chinesische Borax in Stücken oder Krusten, von aussen dem Milchzucker ähnlich und halbrein. Die Reinigung des Borax, welche lange Zeit von den Venezianern und Holländern geheim gehalten wurde, wird jetzt auch in andern Ländern fabriksmässig betrieben. Man reiniget ihn entweder durch anhaltendes Kochen in Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren, oder durch Schmelzen im Feuer, und Auflösen und Krystallisiren der vom färbenden und fetten Stoff befreiten Salzmasse, oder durch Waschen in kaltem, mit etwas Kalk versetztem Wasser, wodurch die fettige Materie vom Natron an den Kalk tritt, eine unlösliche Kalkseife bildend, welche durch ein Haarsieb von dem Borax und seiner Lauge getrennt wird. Er wird nun vollends aufgelöst, die Auflösung mit $\frac{1}{5}$ salzs. Kalk versetzt, sodann filtrirt, abgeraucht und krystallisirt. Der auf solche Weise gereinigte Borax heisst im Handel *raffinirter Borax, Borax veneta.* Gegenwärtig wird eine beträchtliche Menge des

Digitized by Google

käuflichen Borax von französischen Fabrikanten in Europa erzeugt, indem man die toscanische Borsäure nach Frankreich bringt, wo sie mit kohlens. Natron bis zum Überschusse desselben in der Hitze gesättiget, abgedampft und krystallisirt wird.

277. Der *gereinigte Borax* bildet ziemlich grosse, weisse, halbdurchsichtige, glänzende, sechsseitige, etwas plattgedrückte Säulen mit dreiseitigen Endpyramiden, welche einen glänzenden flachmuschligen Bruch, ein spec. Gew. von 1,750 haben, an der Atm. oberflächlich verwittern, beim Reiben phosphoresciren, anfangs milde, süsslich, nachher aber laugenhaft, bitter schmecken, in 12 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser löslich sind, den Veilchensaft grün färben, beim Erhitzen in den Wasserfluss übergehen, sodann beim Verluste des Krystallwassers in eine schwammige Masse sich umwandeln, und den *gebrannten Borax (Borax usta)*, oder *wasserleeren Borax* $\dot{Na}\dddot{B} = 126{,}2863 - 30{,}95\ \dot{Na} + 69{,}05\ \dddot{B}$ liefern, der bei einem verstärkten Hitzegrade zu einem durchsichtigen Glase (Boraxglase), welches an der Luft aber trübe und undurchsichtig wird, geschmolzen werden kann. — Der *octaëdrische Borax*, eine Varietät des vorigen $= \dot{Na} + \dddot{B} + \dot{H}^5 = 182{,}5258 - 21{,}41\ \dot{Na} + 47{,}38\ \dddot{B} + 30{,}81\ \dot{H}$ wird erhalten, wenn man gewöhnlichen Borax bei 100° in solcher Menge Wasser löst, dass die Auflösung ein spec. Gew. von 1,246 hat, und die anfangs beim Erkalten der Lösung sich bildenden Krystalle von den späteren trennt. Er ist dichter, härter, enthält, wie die Formel zeigt, nur halb so viel Krystallwasser, als der gewöhnliche, und zerklüftet auch nicht beim schnellen Temperaturwechsel, wie dieser. — In Alkohol ist der Borax unlöslich. Die wässrige Lösung desselben wird durch Schwefels., Salpeters. und Salzs. zersetzt, indem sich krystallinische Borsäure in Blättern ausscheidet. Der Borax verdickt den Schleim von arabischem Gummi, von isländischem Moose und Salep auffallend stark, diese Verdickung verschwindet aber beim Zusatz von Zucker oder Honig. Schon 2—3 Gran dessel-

Digitized by Google

ben verwandeln 1 Loth Mimosenschleim in eine elastische, leicht und ohne Faden zu ziehen trennbare Masse, welche beim Reiben nicht an den Fingern klebt, noch dieselben befeuchtet. — Der Borax wird sowol innerlich als äusserlich als Arzneimittel verwendet, er ist ein besonders geschätztes Schönheitsmittel, und seine Auflösung soll das beste Lösungsmittel der Harnsäure und mithin der Harnsteine seyn (Wurzer). Er wird auch als Flussmittel zu Glasflüssen, Glasuren des feineren Töpfergeschirres, zu docimastischen Proben, zu analytischen Versuchen, am häufigsten aber zum Hartlöthen gebraucht. Mit Schellack vermischt, in dem Verhältniss wie 1 zu 5, liefert er einen bei der T. des siedenden Wassers löslichen Lack. — Eine durch Borsäure vollkommen neutralisirte Boraxlösung setzt tafelförmige Krystalle von *saurem* oder *doppelt bors. Natron* ab, welche Krystallwasser enthalten, einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack haben, und beim Schmelzen zu Glas etwas Bors. verlieren.

278. Mit der Phosphors. bildet das Natron ein *zweidrittel,* ein *einfach* und ein *doppelt phosphors. Natron,* wovon das einfach phosphors. Salz als Arzneimittel benutzt wird. Dieses *einfach phosphorsaure Natron, Phosphas Sodae, Natrum phosphoricum crystallisatum, Phosphas natricus cum Aqua,* $\dot{Na}\ddot{P}\dot{H}^{24} = 437{,}3600 — 17{,}88\,\dot{Na} + 20{,}40\,\ddot{P} + 61{,}72\,\dot{H}$, ist seit dem Jahre 1737, in welchem es Hellot im Harne fand, bekannt; Haupt nannte es im Jahre 1740 Perlsatz *(Sal mirabile perlatum);* von Rouelle wurde zuerst seine wahre Zusammensetzung vermuthet, welche sodann von Klaproth und Scheele bestätigt worden ist. Es findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, vorzugsweise in dem menschlichen Harne. Man erhält dasselbe nach Berzelius, wenn man 3 Th. gebrannte Knochen mit 2. Th. conc. Schwefel, welche mit 24 Th. W. verdünnt worden, übergiesst, das Gemenge 24 Stunden lang unter fleissigem Umrühren digerirt, sodann durch Leinwand durchpresst, den ungelösten Gyps gut mit Wasser auslaugt, die erhaltene Flüssigkeit abdampft (wobei sich der grösste Theil Gyps ausscheidet), filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit

Digitized by Google

kohlens. Natron präcipitirt, worauf sie neuerdings filtrirt und endlich krystallisirt wird. Die saure Flüssigkeit, deren Zusammensetzung bereits bekannt ist, wird durch das Natron zersetzt, es fällt phosphors. und kohlens. Kalk nieder, während phosphors. Natron mit etwas Glaubersalz gelöst bleibt. Man muss das kohlens. Natron bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit zusetzen, um beim langsamen Verdunsten und Abkühlen der filtrirten Lauge schöne Krystalle zu erhalten. Während des Verdunstens trübt sich bisweilen die filtrirte Lauge, indem das Natron erst mit Hülfe der angebrachten Wärme den letzten Antheil des phosphors. Kalkes zu zersetzen vermag.

279. Das *einfach phosphors. Natron* schiesst in ziemlich grossen, rhombischen Säulen, welche mit 4 Flächen zugespitzt sind, und an warmer Luft leicht fatisciren, an. Es hat einen angenehm kühlenden, salzigen, dem Kochsalze ähnlichen Geschmack (ist daher von Dr. Pearson als ein gutes, den übrigen Purgirsalzen vorzuziehendes Arzneimittel im J. 1788 angewendet und empfohlen worden). In der Wärme zerfliesst es in seinem Krystallwasser, in der Glühhitze schmilzt es zu einer klaren Glasperle, die beim Erkalten undurchsichtig wird, den Namen Perlsalz veranlasst hat und *wasserfreies phosphors. Natron*, $\dot{Na}^2\ddot{\dot{P}} = 167{,}4104 - 46{,}69\,\dot{Na} + 53{,}31\,\ddot{\dot{P}}$, ist. Das krystallinische phosphors. Natron löst sich in 4 Th. kalten und 2 Th. kochenden Wassers auf. Die Auflösung ist wasserklar, reagirt schwach alkalisch, darf mit Säuren nicht brausen, der mit salpeters. Baryt- oder Silberlösung entstandene Niederschlag muss in wenig zugesetzter Salpeters. wieder löslich seyn, sonst ist das Salz mit schwefels. oder salzs. Natron verunreiniget. Eben so wenig darf es irgend ein anderes Metalloxyd enthalten. Durch das Kali, die Mineralsäuren, durch die meisten Salze, wie *Tartarus tartarisatus, Sal Seignetti, Acetas Lixivae, Magnesia sulfurica, Murias Barytae* und alle Metallsalze wird es zersetzt. Daher es auch auf trocknem und nassem Wege als Reagens angewendet wird.

Digitized by Google

280. Das *saure phosphors. Natron, zweifach phosphors. Natron,* $\dot{Na}^2\ddot{P}^2H^4$, wurde zuerst von Proust aus dem einfach sauren Salze dargestellt und Perlsäure genannt. Nach Mitscherlich erhält man es, wenn man zur einfach phosphors. Natronlösung so lange Phosphorsäure hinzufügt, bis das Gemisch nicht mehr den salzs. Baryt fällt, und die durch Abdampfen concentrirte Lauge einige Tage sich selbst zum Krystallisiren überlässt. Es krystallisirt mit derselben Menge Wasser in zwei verschiedenen Grundformen, am gewöhnlichsten jedoch in Schuppen. Es ist in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich, und ist nicht officinell. — Das phosphorsaure Natron liefert mit dem phosphorsauren Ammoniak ein Doppelsalz, phosphors. Natron-Ammoniak, *Phosphas Sodae et Ammoniae,* $\dot{N}a\,\dot{N}H^4\ddot{P}^2H^{10} - 14{,}88\,\dot{N}a + 8{,}08\,\dot{N}H^4 + 34{,}24\,\ddot{P} + 42{,}80\,\dot{H}$, das *Sal microcosmicum,* auch *Sal urinae nativum* genannt, weil es im menschlichen Harne sich findet. Man erhält es durch Abdampfen einer aus 5 Th. krystallisirten einfach phosphors. Natron, und 2 Th. krystallisirten einfach phosphors. Ammoniak bereiteten wässrigen Lösung, der man den etwa dabei verflüchtigten Ammoniak beim Erkalten und Krystallisiren noch zusetzt. Es krystallisirt in grossen, durchsichtigen Krystallen, welche salzig, kühlend und etwas ammoniakalisch schmecken, an der Luft verwittern und Ammoniak entbinden, in der Wärme leicht schmelzen, sodann unter Wasser und Ammoniak-Entwicklung sich in doppelt phosphors. Natron umwandeln, das als eine glasähnliche Masse zurückbleibt. Es löst sich leicht in Wasser, die Auflösung entbindet in der Wärme Ammoniak. Dieses Salz wird nicht selten als Reagens gebraucht.

Das Natrium verhält sich zum Schwefel, wie das Kalium. Das *Einfach-Schwefelnatrium* $\dot{N}a = 49{,}2062 - 59{,}12\,Na + 40{,}88\,S$, wird auf dieselbe Art bereitet, wie das entsprechende Schwefelkalium. Das *hydrothions. Natron* wird durch Auflösen des Vorigen in Wasser bereitet, und krystallisirt bei hinlänglicher Concentration in rechtwinkligen vierseitigen Säulen mit vierseitiger Zuspitzung. Geschmack und alkalische Reaction hat es mit dem entsprechenden hydrothions. Kali gemein. In einer Retorte erhitzt, schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, und verwandeln sich unter Wasserentbindung in ein weisses Pulver, Einfach-Schwefelnatrium, welches beim Glühen gelblich wird, indem sich Natron und zweifach Schwefelnatrium erzeugt. Das hydrothions. Natron ist ein an der Luft deliquescirendes Salz, in Wasser leicht, in Weingeist wenig löslich, daher aus der conc. wässrigen Lösung durch Alkohol zum Theil fällbar.

281. Mit der *Schwefels.* liefert das Natron, wie das Kali, zwei Verbindungsstufen. Das *einfach schwefels. Na-*

Digitized by Google

tron, schwefels. Natron, Glaubersalz, Sulfas Sodae crystallisatus, Natrum sulfuricum crystallisatum, Sal mirabile Glauberi, Sulfas natricus cum Aqua $\dot{N}a\ddot{S}\dot{H}^{16} = 201{,}6858 - 19{,}39\,\dot{N}a + 24{,}85\,\ddot{S} + 55{,}76\,\dot{H}$, wurde von Glauber im J. 1658 entdeckt, und Wundersalz *(Sal mirabile)* genannt. Es kommt sehr häufig in der Natur vor, und zwar in vielen Salzquellen und Mineralwässern, wie im Karlsbaderbrunnen, wo es Friedrich Hoffmann im J. 1734 gefunden hat, ausgewittert in Gruben, auf grossen Ebenen und ganzen Gegenden, wie in der Dauphiné, in Lappland und in Sibirien; ein sehr reines, wasserfreies, nur mit etwas kohlens. Natron vermengtes schwefels. Natron findet man in Spanien bei Aranjuez; in der Schweiz ist es von Gimbernat krystallisirt gefunden worden; im Glauberit ist es fast zur Hälfte mit schwefels. Kalk vermischt. Glaubersalz wird aber auch aus solchen gradirten Salzsoolen bei eingetretener Frostkälte gebildet, welche schwefelsaure Bittererde enthalten, indem durch wechselseitige Zerlegung salzs. Talkerde und schwefels. Natron entsteht, welches bei dieser T. und Concentration heraus krystallisirt. In Frankreich wird durch Zerlegung des Kochsalzes mit Schwefels., zu Fahlun in Schweden durch Zersetzung des Grubenwassers und der Mutterlauge des Eisenvitriols durch salzs. Natron Glaubersalz im Grossen gewonnen. An einigen Orten lässt man zu diesem Zwecke mit Kochsalzlauge befeuchtete, Schwefelkies haltige Alaunschiefer verwittern, laugt die Masse aus und erhält beim Krystallisiren der concentrirten Lauge Glaubersalz (das aber häufig mit Metalloxyden verunreiniget ist). Endlich wird das schwefels. Natron bei der Bereitung des Salmiaks und der Salzsäure als Nebenproduct erzeugt. Der bei der Salzsäurebereitung in der Retorte bleibende Rückstand ist aber saures schwefels. Natron, er wird daher gepulvert, mit kochendem Brunnenwasser in einem steingutenen Gefässe übergossen, aufgelöst und die Auflösung mit einer hinreichenden Menge einfach kohlens. Natrons neutralisirt oder ihr Überschuss an Schwefelsäure mittelst Kreide ent-

Digitized by Google

fernt, worauf sie filtrirt, abgedampft und krystallisirt wird. — Dieses *gereinigte schwefels. Natron, Natrum sulfuricum crystallisatum depuratum,* schiesst in wasserhellen, quadratischen Octaëdern, rhombischen Säulen oder unregelmässig sechsseitigen gestreiften Prismen mit 2, 4, 6seitigen Zuspitzungen an, welche zuweilen ungewöhnlich gross sind. Es schmeckt anfangs kühlend, später bittersalzig, verwittert an der Luft und zerfällt zu einem weissen Pulver, wobei es sein Krystallwasser verliert, das 55,76 Proc. beträgt, und das *trockene oder wasserfreie schwefels. Natron (Sulfas Sodae siccatus),* $\dot{Na}\ddot{S} = 89{,}2062 - 43{,}82\,\dot{Na} + 56{,}18\,\ddot{S}$, darstellt. Übergiesst man dieses Pulver mit der eben angegebenen, zu seiner Krystallisation nöthigen Menge Wasser, so erstarrt es unter Wärmeentwicklung zu einer Salzmasse. Die Krystalle schmelzen leicht in ihrem Wasser, das trockne Salz braucht aber eine hohe Temperatur zum feurigen Fluss. 100 Th. Wasser von 0° T. lösen 12,17, von 18° 48, von 25° 100, von 32° 270, von 33° die grösste Menge, nämlich 322 Th. Indem 100 von 50°,4 nur 262,35 Th. krystallisirtes Glaubersalz zurückzuhalten im Stande sind, und das übrige in Krystallen absetzen, welche aber weniger Krystallwasser enthalten, härter und luftbeständig sind und nur bei hoher T. schmelzen. Dieselben Krystalle schiessen auch beim Erkalten des geschmolzenen Glaubersalzes an. Sie sind entweder viereckige Tafeln mit zugeschärften Kanten, oder vierseitige Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, und bestehen aus $\dot{Na}\ddot{S} + \dot{H}^8$. In Alkohol ist das Glaubersalz unlöslich, das trockene Salz entzieht demselben Wasser und ist mithin ein Entwässerungsmittel desselben. Das käufliche Glaubersalz entwickelt manchesmal beim Zusammenreiben mit Ätzkali Ammoniak; seine Auflösung wird durch reines und kohlens. Kali getrübt und setzt kohlens. Bittererde, kohlens. Kalk oder Thonerde ab, oder sie liefert mit schwefels. Silberlösung einen käsigen Niederschlag (Chlorsilber), indem sie Kochsalz oder salzs. Talkerde enthält. Die gelbliche oder grünliche Farbe desselben weiset nicht selten auf Verunreini-

Digitized by Google

gung mit Metalloxyden (Eisen, Kupfer) hin, deren Gegenwart in der Auflösung durch Hydrothionwasser, Galläpfeltinctur, eisenblaus. Kali, Ammoniak und einen blanken Eisenstab angezeigt wird. Es wird häufig als Arzneimittel benutzt; da es aber durch Kalk-, Baryt-, Blei-, Quecksilbersalze u. dergl. zersetzt wird, so müssen diese Salze bei seiner Anwendung vermieden werden. Bei Bleivergiftungen ist es mit grossem Nutzen gebraucht worden, es ist auch das beste Antidotum gegen salzs. Baryt. Das trockene Salz ist noch einmal so stark, als das krystallisirte. Das Glaubersalz wird auch zu verschiedenen technischen Zwecken, als zur Sodabereitung, zum Glasschmelzen u. dgl. m. verwendet. — Diejenigen Mineralquellen, deren vorwaltender Bestandtheil das schwefels. Natron bildet, die *Glaubersalzwasser,* sind gewöhnlich wasserklar, durchsichtig, salzig bitterlich schmeckend, meistens geruchlos, mit Ausnahme der heissen, welche einen eigenthümlichen, laugenhaften und animalischen Geruch haben, und derjenigen, die reich an freier Kohlensäure sind, welche ein empfindliches Prickeln in der Nase erregen. Sie enthalten nebst dem Glaubersalz andere schwefels., in geringerem Verhältnisse auch kohlens. und salzs., und in ganz kleiner Menge phosphors., flusss. und salpeters. Salze. Das Mengenverhältniss der festen Bestandtheile ist verschieden; jedoch sind oft über 20 Gran derselben in 1 Pfund Wasser enthalten; andere liefern aber beim Eindampfen derselben Menge kaum einige Grane. Die kalten sind gewöhnlich reich an freier Kohlensäure, während die heissen mehr oder weniger Stickgas und animalische Stoffe enthalten. Sie zerfallen in *alkalische Glaubersalzwasser,* wenn sie ziemlich viel kohlens. Natron beigemischt haben (Karlsbad, Sprudel, Marienbad, Kreuzbrunn), und in *erdige Glaubersalzwasser,* wenn nach dem schwefels. Natron das Bittersalz und andere schwefels. Erden vorwalten (Bertrich).

Wenn man 10 Th. wasserfreies, einfach schwefels. Natron mit 0,895, oder mit 7 Th. Schwefels. von 1,850 spec. Gew. übergiesst, das Salz bei gelinder, allmälig ver-

Digitized by Google

stärkter Wärme, mit sorgfältiger Vermeidung des Kochens, bis zum ruhigen Flusse schmilzt und erkalten lässt, so erhält man eine Salzmasse, welche *trocknes oder wasserfreies saures schwefels. Natron* $\dot{Na}\ddot{S}^2 = 139{,}3227 - 28{,}06\ \dot{Na} + 71{,}94\ \ddot{S}$ ist, zur Bereitung der wasserfreien Schwefels. benutzt wird, beim Auflösen in etwas mehr als 1 Th. kochendem Wasser und beim Erkalten der filtrirten Lösung in Prismen *krystallisirtes zweifach schwefels. Natron* $\dot{Na}\ddot{S}^2\dot{H}^4 = 184{,}3143 - 21{,}21\ \dot{Na} + 54{,}38\ \ddot{S} + 24{,}41\ \dot{H}$ liefert.

Selennatrium und die Verbindungen der Selensäure mit dem Natron sind, so wie das Jodnatrium, jods. und hydriods. Natron, ohne Anwendung.

282. Das Natrium verbindet sich mit dem Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur ohne, bei erhöhter T. mit Feuererscheinung, zu Chlornatrium. Das *Chlornatrium, Natriumchlorid, salzs. Natron, Küchensalz, Kochsalz, Chloretum Natrii, Natrum muriaticum, Hydrochloras Sodae, Sal culinare,* war schon den ältesten Völkern bekannt; Duhamel hat im J. 1736 es aus Salz und Natron zusammengesetzt gefunden, seitdem aber durch die Untersuchungen von Wiegleb, Berthollet, Ure, Longchamp und Berzelius gezeigt worden ist, dass das Kochsalz kein Wasser enthält, und seitdem das Chlor als einfacher Körper anerkannt ist, wird das Kochsalz für eine Verbindung aus Chlor und Natrium angesehen, und durch die Formel $\dot{Na}\dot{Cl} = 73{,}3547 - 39{,}7\ \dot{Na} + 60{,}3\ \dot{Cl}$ bezeichnet. Man findet bekanntlich das Kochsalz ungemein häufig in der Natur, und zwar im festen Zustande, als Steinsalz, in grossen Flötzen von grauweisser, röthlicher, bläulicher Farbe, dicht, blättrig, selten in Würfeln krystallisirt, als *Sal gemmae.* Einige Salzminen liefern sehr reines, sogleich als Handelswaare brauchbares Salz, wie die zu Wieliczka in Galizien; andere geben aber ein mit Gyps, etwas Glaubersalz, und meistens auch mit Erdharz verunreinigtes Steinsalz, es wird daher in dieselben Tagwasser hineingeleitet, der Salzstein im Berge selbst dadurch ausgelaugt, die ge-

Digitized by Google

sättigte Lauge durch einen tieferen Stollen abgeleitet, und dann wie eine Salzsoole versotten (im Salzkammergute, zu Hall in Tyrol u. s. f.). In Mexiko findet sich bei dem Dorfe Istlan eine Ebene, ausgezeichnet durch eine Menge kleiner und grosser Quellen mit kochendem Wasser, welches bei einigen so klar und durchsichtig ist, wie dest. W., bei andern, nur einen Fuss entfernten, trübe, oder vielmehr kochender Schlamm ist, in welchen der Boden mit ausgewittertem Kochsalz überdeckt ist, so dass diese salzreiche Erde in Fässer gesammelt, mit Wasser ausgelaugt, die Lauge durch Verdunsten in flachen Cisternen krystallisirt und das erhaltene Salz in Handel gesetzt wird. Das Kochsalz kommt ferner aufgelöst in den Salzsoolen vor, und wird aus denselben als *Soolensalz* gewonnen. Die Salzquellen verdanken ihren Ursprung unterirdischen Salzflötzen, indem das sie durchströmende süsse Wasser sich mit dem Kochsalze, der salzs. und schwefels. Kalk- und Bittererde und dem schwefels. Natron derselben in verschiedener Menge mehr oder weniger sättiget, und eine Salzsoole von verschiedener Löthigkeit, welche durch die Grade an der Salzspindel bestimmt wird, zu Tage fördert. Ist eine solche Salzsoole zu wenig gesättiget, ist sie nicht siedewürdig, so muss sie entweder durch Gefrieren *(Eisgradirung)*, oder durch Verdunsten an der Atm. *(Sonnengradirung, Tafelgradirung, Pritschengradirung* u. dergl.) auf die gehörige Löthigkeit gebracht, d. h. gradirt werden. Das Gradiren einer Soole geschieht gegenwärtig dadurch, dass man sie aus Leitungsröhren auf hohe, aus Reisern zusammengeflochtene Wände *(Dorngradirung)* herabtropfen lässt, wodurch ihr bei der grossen Zertheilung eine grosse Oberfläche gegeben, und die Verdunstung des Wassers befördert wird. Ist die Soole sudwürdig, so wird sie in das Siedhaus (Pfannhaus), und zwar zuerst in die Wärmpfanne geleitet; aus dieser fliesst sie in die grosse, aus gehämmerten oder gewalzten Eisenplatten zusammengeschraubte Sudpfanne in dem Masse nach, als hier das Wasser verdampft. Sobald sich die Salzhaut bildet, fängt die Krystallisation an, die grob- oder feinkörnigen Krystalle

Digitized by Google

werden in bestimmten Zeiträumen mit hölzernen Krücken aus den Pfannen, und zwar zuerst zum Abtropfen auf eine schiefe Ebene herausgezogen, dann entweder in diesem losen Zustande oder in Salzstöcke geformt, in grossen, durch das Feuer unter der Sudpfanne geheizten Kammern (Pfieseln) gedörrt. Die *Mutterlauge* wird von Zeit zu Zeit in die *Laabstube* abgelassen, um die Pfanne vom Pfannenstein reinigen zu können, dann aber entweder wieder in die Siedpfanne zurückgepumpt, oder, wenn sie durch ihr grosses spec. Gew. schon einen sehr bedeutenden Gehalt an salzs. Bittererde u. s. w. verräth, in eigenen Pfannen *zum Mutterlaugensalze* eingedampft, oder *zur Salmiakfabrication, zur Erzeugung von kohlens. Bittererde, von Bittersalz, von Brom* u. dgl. m., *benutzt*, oder sie wird gar weggeschüttet. Das Kochsalz wird endlich häufig aus dem Meerwasser, welches Kochsalz, schwefels. Natron, salzs. Kalk- und Bittererde enthält, durch Eindämmen desselben an den Ufern in Gräben, Ableitung des durch Verdunsten an der Luft in den einen bereits concentrirten in andere, wo es zuletzt in Krystallen anschiesst, als *Meer-* oder *Seesalz* gewonnen. Das noch braune Salz, *Boysalz*, wird entweder in kegelförmigen, mit Stroh bedeckten Haufen der Atm. ausgesetzt, damit es sich von den zerfliesslichen Salzen durch das Abfliessen derselben von selbst reinigen möge, oder es wird durch Auflösen, Filtriren, Klären, Abdampfen und Krystallisiren reiner dargestellt.

283. Das Kochsalz krystallisirt in weissen, mehr oder weniger durchsichtigen Würfeln oder Octaëdern, am häufigsten aber in trichterförmigen vierseitigen Pyramiden, die aus treppenförmig über einander gelagerten Würfeln entstanden sind. Sein spec. Gew. ist = 2,17. Es hat einen angenehmen, allgemein bekannten Salzgeschmack (schmeckt es bitterlich, so enthält es schwefels. Kalk- oder Bittererde, von welcher es durch Auswaschen mit einer gesättigten Kochsalzlauge gereiniget werden kann); an der Luft ist es beständig (wird es feucht, so enthält es salzs. Kalk- oder Talkerde); auf glühenden Kohlen verknistert es stark, in der Glühhitze schmilzt es und ver-

Digitized by Google

flüchtiget sich unverändert in weissen Dämpfen. Es ist, wie Fuchs gezeigt hat, in kaltem und kochendem Wasser völlig gleich auflöslich, so dass ein scheinbarer Unterschied nur der Gegenwart salzs. Talk- oder Kalkerde zuzuschreiben ist. Diese Salze sind nämlich beim Siedepuncte der Kochsalzlösung, welcher um einige Grade den des Wassers übersteigt, in ihrem Krystallwasser flüssig; sinkt nun die T., so können sie sich nicht mehr darin gelöst erhalten, sie entziehen also dem Kochsalze das ihnen nöthige Lösungsmittel, wodurch eine verhältnissmässige Menge Salz herausfällt. 100 Th. Wasser lösen 37 Th. Kochsalz auf. Der reine Alkohol nimmt gar kein, und der wässrige nur wenig Kochsalz auf. Die Auflösung in Wasser oder wässrigem Weingeist ist salzs. Natronlösung, gebildet durch Zersetzung des Wassers und des Chlornatriums. Das Kochsalz ist eine unentbehrliche Würze der Speisen, wird auch als Arzneimittel angewendet und zur Bereitung der Salzs., des Chlors und anderer Präparate benutzt. In den Künsten ist sein Gebrauch ebenfalls sehr ausgebreitet. — Die natürlichen Kochsalzwasser enthalten nebst dem Kochsalz salzs. Talk- und Kalkerde, schwefels., kohlens., auch phosphors. Salze, Eisen, Spuren von Mangan, Kali, Thonerde, Brom, Jod und Extractivstoff. Die kalten eisenhaltigen ausgenommen, welche meistens an kohlens. Gas reich sind, enthalten die andern nur wenige freie Kohlens., die heissen aber mitunter Stickgas und Schwefelwasserstoffgas. Die verschiedenen Arten derselben sind nebst dem Meerwasser und den Soolquellen, die eisenhaltigen Kochsalzwasser (mit kohlens. Eisen, Kissingen) und die alkalischen Kochsalzwasser (mit kohlens. Natron, Wiesbaden, Burdscheid).

284. Das *chlors. Natron, Chloras Sodae, Natrum muriaticum oxygenatum, Soda oxymuriatica,* 29,6 $\dot{Na}$ + 66,2 $\dot{\dot{Cl}}$ + 4,2 $\dot{H}$, erhält man, wenn man in eine Auflösung von 1 Th. krystallisirten kohlens. Natron in 3 Th. Wasser so lange Chlorgas leitet, bis die Flüssigkeit ganz mit Chlor gesättiget ist, und die letzten Antheile gasförmig entweichen, worauf man die Flüssigkeit mit Alkohol behandelt, und die alkoholische chlors. Natronlösung krystallisirt. Die

Digitized by Google

Theorie ist bekannt. Das chlors. Natron krystallisirt in Rhomboëdern und geschobenen vierseitigen Säulen, hat einen kühlenden, etwas stechenden Geschmack, wird an der Luft feucht, löst sich in 3 Th. Wasser auf, und kommt in seinen übrigen Eigenschaften mit dem chlors. Kali überein.

285. Das *Chlornatron, chlorigs. Natron, Chlorum Natri, Natrum chloratum, Solutio Natri chlorosi, die Labarraque'sche Flüssigkeit,* wird auf die Weise bereitet, dass man das durch Zersetzung von 66 Th. Kochsalz erhaltene Chlorgas durch eine Auflösung von 288 Th. krystallisirten kohlens. Natron streichen lässt. Die erhaltene Flüssigkeit besteht sodann aus chlorigs. Natron, salzs. und doppelt kohlens. Natron, deren Bildungsweise schon aus dem Vorhergehenden bekannt ist. Eine solche Flüssigkeit besitzt eine hellgelbliche, bisweilen rosenrothe (Mangansäure) Farbe, einen schwachen Chlorgeruch, entwickelt beim Erhitzen nur wenig, beim Zusatze einer Säure aber viel Chlor und kohlens. Gas, reagirt alkalisch, entfärbt jedoch schnell das Papier und die Indigoauflösung (Bleichflüssigkeit). Beim Abdampfen derselben bis zum Salzhäutchen erhält man eine krystallinische breiartige Masse, während die zurückbleibende Lauge kohlens. Natron zurückhält. Diese Flüssigkeit wird zur Zerstörung schädlicher Miasmen, zur Desinfection alter, stinkender, brandiger, syphilitischer und anderer fressender Geschwüre, zur Bereitung von Mundwassern u. dgl. m. empfohlen. Es wurde auch ein ähnliches *trocknes Chlornatron* durch Leiten von Chlorgas auf gepulvertes und schwach befeuchtetes kohlens. Natron dargestellt, zum innerlichen Gebrauche vorgeschlagen.

286. Das *Natriumbromid*, das *hydrobroms. Natron*, ist, so wie das *Fluornatrium* und *flusss. Natron*, ohne Anwendung. Werden ungefähr 3 Th. Kieselsäure entweder mit 1 Th. Natronhydrat, oder kohlens. Natron, oder mit 1 bis 2 Th. kohlens. Kali und ½ Chlornatrium zusammengeschmolzen, so erhält man *kiesels. Natron* (auf welchen im letzteren Falle Chlorkalium als Glasgalle sich ausscheidet), oder das *Natronglas*, welches härter, dauerhafter, und in Wasser und in Säuren nicht so leicht auflöslich ist, als das Kaliglas. Das gewöhnliche Glas enthält nebst diesem noch andere kiesels. Salze, wie: kiesels. Kali, Kalk, Alaunerde, Bleioxyd, Eisenoxydul u. s. w. Bei seiner Bereitung setzt man Salpeter, Braunstein oder weissen Arsenik zu, um die braunfärbende Kohle und das grünfärbende Eisenoxydul zu oxydiren, und ein farbenloses Glas zu erhalten. Zum Spiegelglas, dem reinen Tafelglas oder *Kronglas*, nimmt man ebenfalls eine Glasfritte (das Gemenge der zu schmelzenden Glasbestandtheile) mit Natron, den man zur Sparung des Feuermaterials und zur Beförderung ihrer Schmelzbarkeit Bleioxyd zusetzt, wodurch zugleich ein schöneres Glas erzielt wird. Die Glasfritte zum

Digitized by Google

Flintglase enthält aber eine viel grössere Menge Bleioxyd, dem dieses Glas sodann sein ausserordentliches Lichtbrechungsvermögen verdankt. Beide Gläser werden zur Verfertigung achromatischer dioptrischer Instrumente verwendet. Werden der bleioxydhaltigen Glasfritte, welche gewöhnlich in hessischen Tiegeln früher geschmolzen wird, verschiedene Metalloxyde zugesetzt, so erhält man *gefärbte Gläser* und die *künstlichen Edelsteine*. So färbt das Manganoxyd das Glas violett, das Chromoxyd grün, der Goldpurpur roth, das Kobaltoxyd blau u. s. w. Nicht selten werden zu solchen Fritten auch phosphors. Alkalien zugesetzt. Die *Emailfarben* bestehen aus Flintglas, dem bald Kali, bald Kieselsäure zur Veränderung seines Schmelzpunctes, und verschiedene Metalloxyde und phosphors. Kalk zur Färbung zugesetzt werden. Wird der Glasfritte Knochenasche zugesetzt, so erhält man das *Bein-* oder *Milchglas*. Das Glas wird durch Wasser, durch die Mineralsäuren und durch Kalilauge um so leichter angegriffen, je mehr es Basen, und je weniger Kieselsäure es enthält, besonders trägt grösserer Kali- und Kalkgehalt zur leichteren Zersetzbarkeit bei. Manches Glaspulver bräunt feuchtes Curcumapapier; manche Säuren greifen gläserne Abrauchschalen ganz besonders an (heisses Vitriolöl), und lassen dabei das aus dem Glase aufgelöste, sodann als Rückstand auf denselben zurück. Manche Glasgefässe, in denen Ätzlauge aufbewahret wird, bekommen plötzlich eine Menge Sprünge u. dgl. m. Das *grüne*, an Eisen, Kalk und Alaunerde sehr reiche Glas *(Bouteillenglas)* mehrere Stunden in einer T. erhalten, in der es weich wird, geht in einen, von aussen nach innen fortschreitenden krystallinischen Zustand über, und wird endlich in das *Reaumur'sche Porzellan* verwandelt, welches spec. schwerer, weit härter (am Stahl Funken gebend), beim Temperaturwechsel nicht so leicht sprengbar und strengflüssiger, als Glas, ist, eine stängliche Bruchfläche, eine weisse Farbe hat, und nur wenig Licht durchscheinen lässt. Eine Metamorphose, welche ohne Zweifel der veränderten, mehr krystallinischen Aggregation der Atome zuzuschreiben ist. Schmilzt man Quarz mit überschüssiger Soda zusammen (1 mit 2), so erhält man nach Fuchs das *Wasserglas des Natrons*. Bei noch grösserem Überschusse der Soda erhält man die *Natronkieselfeuchtigkeit;* wird Kiesels. in einer conc. Natronlauge gekocht, so erhält man auch auf nassem Wege dieselbe Verbindung. Die *Glasur des Porzellans* besteht ebenfalls grossentheils aus kiesels. Natron, indem sie am besten aus einem Gemenge von 27 Th. gepulverten Feldspath, 18 Th. Borax, 4 Th. Kieselerde, 1 Th. Soda, 1 Th. Salpeter, 1 Th. Thon, welche zusammengeschmolzen, dann noch mit 5 Th. Borax versetzt, und auf das Porzellan aufgetragen wird, erzeugt wird. — Zum *Emailliren der Metallgefässe,*

Digitized by Google

z. B. Kupfer- und Eisengeschirre, werden ähnliche Mischungen gebraucht. Die *gewöhnliche Glasur des Töpfergeschirres* ist kiesels. Natron und Kali mit *Bleioxyd*, dem aber wegen seiner Schädlichkeit in Frankreich *phosphors. Eisen*, in Teutschland eine Glasur aus *Salpeter*, *Kochsalz* und *Pottasche*, oder auch aus *Kochsalz allein* mit Recht substituirt wird. Es wird nämlich Natron aus dem Salzgemenge oder dem Kochsalze durch die Masse des Geschirres ausgezogen, welches mit der Kiesels. derselben oberflächlich zu einem Glase zusammenschmilzt. — Dass sich das Natron mit der Alaunerde auf trocknem und nassem Wege vereinigen lässt, ist schon bekannt. Mit der schwefels. Alaunerde liefert das schwefels. Natron den *Natronalaun*, der nach Thomson in Südamerika natürlich vorkommen soll, in Octaëdern krystallisirt, aber schon nach wenigen Stunden zu einem Mehle zerfällt, in der Rothglühhitze sein Wasser verliert und dabei einen in Wasser sehr leicht löslichen gebrannten Alaun gibt. — Das Natrium legirt sich, wie das Kalium, mit andern Metallen. Mit diesem selbst liefert es eine Legirung, welche in allen Proportionen spröde, silberweiss und krystallinisch ist. Diejenige von 10 Th. Kalium mit 1 Th. Natrium schwimmt auf dest. Steinöl. Da man das Natrium leichter aus einem Gemenge von kohlens. Kali und Natron mit Kohle darstellt, dabei aber eine Legirung desselben mit Kalium erhält, so hat man den Zeitpunct zu beobachten, wo das in Terpentinöl gelegte Metallgemische geschmeidig wird, und schliesst es sogleich in verschlossenen Gefässen unter Steinöl ein, weil dann der ganze Gehalt an Kalium oxydirt ist.

Lithium, L = 8,0375.

287. Das *Lithium* wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus Lithionhydrat erhalten, durch die Reduction desselben mittelst Kohle oder Eisen auf pyrochemischem Wege ist es noch nicht dargestellt worden. Es kommt, nach Davy, in seinen Eigenschaften mit dem Kalium und Natrium ziemlich überein, nur hat sein Atom unter allen Basenbildern das geringste Gewicht, auch hat es eine einzige Oxydationsstufe, das Lithion. Das Alkali *Lithion* wurde im J. 1817 von Aug. Arfwendson bei der Analyse einiger schwedischer Mineralien, wie des Petalits, Spodumens, edlen Turmalins, entdeckt, und ist nachher im Amblygonit, Lepidolith und in einigen böhmischen Mineralquellen, wie im Karlsbader, Franzbader

Digitized by Google

und Marienbader, ferner im Pyrmonter Wasser, im Wasser von Hofgeismar u. s. f., wiewol nur als grosse Seltenheit, von Berzelius und andern Chemisten gefunden worden. Es ist jedoch im reinen Zustande noch nicht bekannt; nach Berzelius besteht es aus $\dot{L} = 18{,}0375$ oder 44,56 L + 55,44 O. und ist die sauerstoffreichste aller bekannten Basen. Das *Lithionhydrat* $\dot{L}\dot{H} = 29{,}2854$ wird durch Zerlegung der kochenden kohlens. Lithionlösung mit Kalkerdehydrat, durch Filtriren und Abdampfen der Lauge, als eine salzähnliche Masse erhalten, welche in der Luft nicht feucht wird, aber Kohlens. anzieht, einen ätzenden alkalischen Geschmack hat, im Bruche krystallinisch ist, schon bei schwacher Glühhitze schmilzt und in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Das Lithionhydrat muss, da es das Platin sehr stark angreift, im Silbertiegel geschmolzen werden; sogar das kohlens. Lithion macht den Platintiegel stark anlaufen. Die *Lithionsalze* sind den Natronsalzen sehr ähnlich, sie unterscheiden sich von denselben nur durch ihre leichte Schmelzbarkeit, durch die schwerlöslichen Niederschläge, welche in ihren conc. Lösungen durch kohlens. und phosphors. Kali und Natron entstehen, durch die purpurrothe Flamme, mit der ihre Auflösung in Alkohol brennt, und durch das Rothfärben der Löthrohrflamme. Das *kohlens. Lithion* erhält man, nach Scholz, aus dem mährischen Lepidolith in beträchtlicher Menge, indem man die durch Digestion des Lepidolithpulvers mit Schwefels. gebildeten, bis zur Trockne abgedampften schwefels. Salze mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver zusammenreibt, mit etwas Terpenthinöl zu Kugeln formt, und diese nach dem Trocknen in einem Kohlentiegel mit Kohlenpulver bedeckt, anhaltend glüht. Die erhaltene Masse besteht aus unlöslichen Schwefelmetallen, dem Schwefellithium und Schwefelkalium, das erstere ist $\dot{L} = 28{,}1510$ in hohem Grade pyrophorisch, und in Wasser, so wie das Schwefelkalium, leicht und unter Wasserzersetzung als schwefelwasserstoffs. Lithion löslich. Die hydrothions. Kali- und Lithionlösung wird hierauf durch Zusatz von kohlens. Ammoniak zersetzt, der hydrothions. Ammoniak

Digitized by Google

abdestillirt, das in der Retorte rückständige kohlensaure Salzgemische bis zur Trockne abgedampft, zu Pulver zerrieben und wiederholt mit kleinen Portionen kalten Wassers ausgesüsst, wodurch das kohlensaure Kali abgewaschen wird, das kohlensaure Lithion aber zurückbleibt.

— Das *kohlensaure Lithion*, $\dot{L}\ddot{C} = 45{,}6812$, ist weiss, schmilzt bei schwacher Glühhitze, gesteht beim Erkalten zu einer schmelzartigen oder krystallinischen Masse, schmeckt und reagirt schwach alkalisch, und krystallisirt in kleinen, an der Luft etwas fatiscirenden Prismen. Das geschmolzene Salz löst sich sehr schwer in Wasser, leichter ist das feingepulverte, besonders in heissem Wasser, löslich. 1 Th. kohlens. Lithion benöthiget 100 Th. kaltes Wasser, seine Lösung in 1000 Th. reagirt aber noch alkalisch. In kohlens. Wasser ist es in grösserem Verhältnisse auflöslich, beim Abdampfen einer solchen Lösung fällt es aber grösstentheils heraus. In Alkohol ist es unlöslich. Die ferneren Verbindungen des Lithiums und Lithions bieten dem Arzte nur wenig Interesse dar.

Barium, Ba = 85,688.

288. Das *Barium, Barytium*, auch *Plutonium*, von Davy im J. 1808 zuerst dargestellt, kommt in der Natur nur als Oxyd, am häufigsten mit Schwefels. (Schwerspath), seltener mit Kohlens. (Witherit), und nach Braconnot in dem Mineralwasser von Luxeuil in Frankreich vor, und wird aus dem Hydrate der von Scheele im J. 1774 entdeckten Baryterde, welche mit Wasser zu einem Brei angerührt und auf (als negativen Leiter dienendes) Quecksilber gelegt worden ist, mittelst der Volta'schen Batterie als Amalgam erhalten, aus welchem sodann durch Destillation in mit Hydrogengas gefüllten gläsernen Gefässen bei möglichst gelinder Hitze das Quecksilber ausgeschieden wird. In einer eisernen Röhre glühende ätzende Baryterde wird auch durch darüber geleitete Kaliumdämpfe reducirt, und dadurch ein Gemenge von Barium mit Kaliumsuboxyd erhalten, aus welchem das Quecksilber das

Digitized by Google

Barium auszieht. — *Das* durch die Destillation von dem Quecksilber möglichst *gereinigte Barium* ist dem Silber ähnlich, besitzt einige Dehnbarkeit, indem es sich platt schlagen lässt, überzieht sich an der Luft schnell mit einer weissen Rinde, schmilzt noch vor dem Glühen, reducirt in der Glühhitze das Glas, ohne sich zu verflüchtigen, ist spec. schwerer als Wasser und conc. Schwefels., oxydirt sich in Wasser mit Heftigkeit unter Hydrogengasentwicklung, und lässt bei seinem Verschwinden Barytwasser zurück. Man kennt zwei Oxydationsstufen des Bariums, die Baryterde und das Bariumsuperoxyd.

289. *Die reine Baryterde, die wasserleere Baryterde, das reine Bariumoxyd,* $\dot{Ba} = 95{,}688 - 89{,}55\ Ba + 10{,}45\ O.$, wird entweder durch Verbrennen von Barium in trockenem Oxygengas, wobei dunkelrothe Lichtentwicklung Statt findet, oder gewöhnlich durch Schmelzen und heftiges Glühen von salpeters. Baryt in einem Tiegel von Platin, von Silber oder Porzellan, welche aber sämmtlich davon etwas angegriffen werden, oder auch durch Weissglühen von kohlens. Baryterde, die mit 0,10 feinem Kohlenpulver und etwas Leinöl oder Tragantschleim zu Kugeln geformt worden ist, in einem gut bedeckten Kohlentiegel, wobei die Baryterde meistens mit etwas Kohle gemengt zurückbleibt, dargestellt. — *Die wasserfreie Baryterde* hat eine graulichweisse Farbe, ist leicht zerreiblich und schmilzt nur in dem Flämmchen des Knallgasgebläses oder im Brennpuncte des Brennspiegels. Mit Wasser angefeuchtet erhitzt sie sich ungemein stark, und zerfällt nachher zu einem feinen weissen Pulver, welches beim Befeuchten mit mehr Wasser zu einer steinharten krystallinischen Masse erhärtet. In überschüssigem kochenden Wasser ist sie auflöslich, die Auflösung setzt beim Abdampfen und starken Abkühlen in verschlossenen Gefässen die Baryterde in Krystallen ab. Dieses *krystallisirte Baryterdehydrat* schiesst in vier- oder sechsseitigen Säulen an, wobei es so viel Wasser aufnimmt, dass es mehr als doppelt so viel als die angewendete wasserfreie Baryterde wiegt, hat ein spec. Gew. von 4,0, einen scharfen, ätzenden, laugenartigen

Digitized by Google

Geschmack, reagirt alkalisch und ist giftig. In der Wärme schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmälig entweicht, und *das Hydrat ohne Krystallwasser* in Gestalt eines weissen, um die Hälfte leichteren Pulvers zurücklässt. Bei einer der Schmelzhitze des Silbers nahe kommenden T. geht es in den Feuerfluss über, fliesst wie Öl, und erstarrt sodann beim Ausgiessen zu einer krystallinischen Masse, welche *reines Baryterdehydrat*, $\dot{B}a\dot{H} = 106{,}936 = 89{,}48\ \dot{B}a + 10{,}52\ \dot{H}$, ist. Das krystallisirte und das reine Hydrat zieht aus der Luft Kohlens. an, und zerfällt zu einem weissen Pulver (kohlens. Baryterde). Das reine Hydrat erfordert 20 Th. kaltes und 2 Th. siedendes Wasser zur Auflösung; seine wässrige Lösung ist wasserklar, reagirt alkalisch und heisst *Barytwasser*. Kommt dieses mit der freien Luft in Berührung, so überzieht es sich mit einer Rinde von kohlens. Baryterde, die zu Boden fällt, sogleich aber wieder von einer andern neu gebildeten ersetzt wird, bis alle in der Lösung befindliche Baryterde diese Umwandlung erlitten hat. Lässt man das Barytwasser langsam gefrieren, so krystallisirt das Hydrat in grossen regelmässigen Krystallen heraus. 1 Th. Baryterdehydrat ist in 150 bis 200 Th. Alkohol löslich. Das Barytwasser dient als Reagens auf Kohlens. Die Baryterde zeichnet sich auch durch ihre starke V. zur Schwefels., welche die aller andern Salzbasen übertrifft, ganz besonders aus, und da die daraus entstehende Verbindung in Wasser gänzlich unlöslich ist, so dient die Baryterde zur Ausmittlung und quantitativen Bestimmung der Schwefels. und selbst des Schwefels. Die übrigen *Baryterdesalze* sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich; die löslichen sind giftig, alle sind ungefärbt, wenn die Säure keine Farbe hat, und haben ein beträchtliches spec. Gew. Einige sind in Alkohol löslich. Mit Ausnahme der schwefels. Baryterde sind fast alle in Salpeters. und Salzs. auflöslich.

290. Das *Bariumsuperoxyd*, $\ddot{B}a = 115{,}688 = 81{,}08\ Ba + 18{,}92\ O$. erhält man, nach Thenard, dem Entdecker, beim Durchleiten von mittelst Kalihydrat von Kohlens. und Wasser befreitem Oxygengas, durch in einer Porzellanröhre glühende, ätzende, wasser-

Digitized by Google

freie Baryterde, als eine schmutziggraue Masse, welche zu Pulver zerrieben und mit Wasser gemischt, ohne Wärmeentwicklung in ein feines schneeweisses Pulver, in *Bariumsuperoxydhydrat*, wahrscheinlich $\dot{B}a\ddot{H}^6$ verwandelt wird. Dieses Hydrat kann ganz leicht nach Liebig auf die Art dargestellt werden, dass man 1 Th. reine Baryterde in einem Platintiegel bis zum Glühen erhitzt, worauf man sodann allmälig 1 Th. gepulvertes chlors. Kali streut: Die Baryterde verbrennt sichtbar auf Kosten des O. im chlors. Kali zu Superoxyd. Die erhaltene Masse, ein Gemenge von Chlorkalium mit Bariumsuperoxyd, wird durch Auswaschen mit Wasser von salzs. Kali befreit, sodann gut ausgepresst, und an der Luft (ohne Wärmeanwendung) getrocknet. Nach de Saussure schiesst das Bariumsuperoxydhydrat in messbaren Krystallen aus mit Kohlensäure freier atm. Luft durch längere Zeit in Berührung gewesenem Barytwasser an. Beim Vermischen von oxygenirtem Wasser mit Barytwasser erhält man das Superoxydhydrat in krystallinischen seidenartigen Schuppen. Durch diesen Körper wurde das oxygenirte Wasser, oder das Hydrogensuperoxyd entdeckt. Wird nämlich eine verdünnte Säure mit dem Hydrate des Bariumsuperoxydes zusammengebracht, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, das Wasser aber und das O., welche zugleich ausgeschieden werden, bilden das oxygenirte Wasser. Übergiesst man aber das Hydrat des Superoxydes mit gewissen Metallsalzlösungen, z. B. salpeters. Manganoxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Das Hydrat des Superoxydes schmeckt und reagirt alkalisch, indem es in Baryterde und O. zerfällt.

291. Mit der Salpetersäure verbindet sich die Baryterde zu salpeters. Baryt. *Der salpetersaure Baryt, Nitras Barytae, Baryta nitrica,* $\dot{B}a\ddot{N} = 163{,}3916 — 58{,}4\ \dot{B}a + 41{,}6\ \ddot{N}$, wird künstlich dargestellt, indem man 8 Th. feingeschlämmten Schwerspath, 1 Th. feinstes Kohlenpulver und 2 Th. Harz oder Roggenmehl durch sorgfältiges Zusammenreiben sehr genau mengt, sodann in einem hessischen Tiegel durch $\frac{3}{4}$ Stunden in einem Windofen weiss glüht, die geglühte Masse, ein Gemenge von Schwefelbarium, Schwerspath und Kohle, in kochend heissem Wasser auflöst und so lange mit verdünnter Salpeters. in kleinen Parthien versetzt, als noch Hidrothiongas entwickelt wird. Die heisse Auflösung des salpeters. Barytes wird filtrirt, und nachdem der unlösliche Rückstand auf

Digitized by Google

dem Filtrum mit kochendem Wasser ausgewaschen worden ist, abgedampft, krystallisirt, die erhaltenen Krystalle aber durch Umkrystallisiren gereiniget. Man kann auch kohlens. Baryt mit Salpeters. zersetzen, und durch Abdampfen und Krystallisiren der Lauge salpeters. Baryt bereiten. Der *salpeters. Baryt* schiesst in weissen, an der Atm. beständigen Octaëdern an, welche scharf und bitter schmecken, 9 Th. kaltes, nicht ganz 3 Th heisses Wasser zur Auflösung bedürfen, in Alkohol unlöslich sind, beim Erwärmen verknistern, sodann schmelzen, in der Glühhitze aber zersetzt werden, und entweder Salpetergas-Baryterde, oder wenn sie vollkommen durchgebrannt sind, reine wasserfreie Baryterde zurücklassen, und mit brennbaren Körpern nur schwach verpuffen. Man gebraucht dieses Salz als Reagens auf Schwefels und schwefelsaurem Salze, und zur Darstellung der Baryterde und des Barytwassers.

292. Die *kohlens. Baryterde, Carbonas Barytae*, $\dot{Ba}\ddot{C} =$ 123,3317, kommt in der Natur unter dem Namen Witherit, und zwar nicht selten in doppelt sechsseitigen Pyramiden krystallisirt vor, bildet sich schnell beim Aussetzen von Baryterde, Barythydrat und Barytwasser an die Atm., und wird künstlich bereitet durch theilweise Zerlegung des Schwerspathes mit überschüssigem kohlens. Kali auf trocknem oder nassem Wege, wodurch schwefels. Kali entsteht, das mittelst Wasser entfernt wird, während die mit Schwerspath verunreinigte kohlens. Baryterde zurückbleibt. Reiner erhält man dieselbe durch Fällen des salzs. oder salpeters. Barytes mit kohlens. Kali, Natron oder Ammoniak. — Die *künstliche kohlensaure Baryterde* ist gewöhnlich ein weisses Pulver, wiewol sie auch schon krystallisirt dargestellt worden ist, von 3,703 spec. Gew., während die natürliche ein spec. Gew. von 4, 331 hat; sie ist im Ofenfeuer unschmelzbar, in Wasser fast unlöslich, daher geschmacklos, dessen ungeachtet aber nach Orfila ein tödliches Gift (indem sie ohne Zweifel im Magensafte löslich ist), in kohlens. Wasser ist sie etwas löslich. Mittelst Kohle wird die Kohlens. derselben in der Weissglühhitze

Digitized by Google

zu Kohlenoxydgas desoxydirt, wodurch reine Baryterde ausgeschieden wird.

293. Die kaustische, wasserfreie, glühende Baryterde wird durch Phosphor zum Theil desoxydirt, wodurch *phosphors. Baryterde* und *Phosphorbarium* gebildet werden. Beim Zersetzen des Wassers mit Phosphorbarium wird unter Phosphorwasserstoffgasentwicklung, *unterphosphorigs. Baryt* erzeugt, und beim Fällen einer salzs. oder salpeters. Lösung mit einfach phosphors. Ammoniak erhält man *einfach phosphors. Baryterde*, als einen weissen pulvrigen Niederschlag, der in Salpeters. auflöslich ist.

294. *Schwefelbarium*, Ba = 104,8045 — 80,99 Ba + 19,01 S, erhält man, wenn man über, in einer Glasröhre glühende reine Baryterde, Schwefelwasserstoffgas oder Kohlensulfiddampf so lange strömen lässt, als sie von der Erde verschluckt werden (in letzterem Falle bekommt man aber mit kohlens. Baryterde verunreinigtes Schwefelbarium); oder wenn man ein Gemenge von Schwefel und kaustischer Baryterde in einer Retorte glüht; oder wenn man ein Gemenge von geschlämmter schwefels. Baryterde mit feinem Koklenpulver in einem bedeckten Tiegel durch längere Zeit weissglüht. Im Grossen wird es nach Liebig leichter auf die Art dargestellt, dass man 5 Th. feingepulverten Schwerspath mit 1 Th. Kohlenpulver, und so viel Mehlkleister vermischt, als zum Formen der Masse in Cylinder nöthig ist; nachdem diese getrocknet sind, werden sie in einem Windofen, dessen Zug sich abschliessen lässt, auf eine hohe Lage Kohlen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Nachdem die ganze Kohlenmasse in Brand gerathen ist, wird der Luftzug abgeschlossen, so dass das Feuer langsam ausgeht, und der Ofen erkaltet. Nach 6 Stunden können die völlig durchgebrannten Cylinder herausgenommen werden, sie bestehen nun aus reiner Baryterde und Zweifach-Schwefelbarium. Werden aber die Cylinder der starken Weissglühhitze ausgesetzt, so bestehen die gebrannten Cylinder aus Einfach-Schwefelbarium, welches aber während des Erkaltens auf der

Digitized by Google

Oberfläche wieder in schwefels. Baryterde sich umgewandelt hat. Das *Einfach-Schwefelbarium* löst sich in kochendem Wasser leicht als hydrothions. Baryt auf, welcher beim Erkalten seiner gesättigten farblosen Lösung in glänzenden Krystallen anschiesst, bitter und alkalisch schmeckt, ätzend wirkt, an der Luft gelb wird und beim Zusatz von Säuren Hydrothiongas entwickelt. Die übrigen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht genau bekannt. Berzelius beschreibt ein *Fünffach-Schwefelbarium* $\dot{B}a$, welches 54 Proc. Schwefel enthält und dem Fünffach-Schwefelkalium proportional ist.

295. *Schwefels. Baryterde, schwefels. Baryt, Schwerspath, Sulfas Barytae, Spatum ponderosum, Baryta sulfurica nativa, Sulfas baryticus,* $\dot{B}a\ddot{S} = 145.8045 - 65{,}643\ \dot{B}a + 34{,}357\ \ddot{S}$. Der Schwerspath wurde lange für schwefels. Kalkerde gehalten, bis Scheele die Grundlage desselben entdeckte. Er kommt von allen Barytverbindungen am häufigsten in der Natur vor, bildet in Steyermark, Sachsen u. dgl. ganze Gebirgsadern, findet sich auch häufig verschieden krystallisirt, am gewöhnlichsten in geschoben vierseitigen Tafeln, und erzeugt sich beim Zusammentreffen von Schwefels. oder einem schwefels. Salze mit Baryterde, oder einem Barytsalze. Er hat ein spec. Gew. von 4 bis 4,47, ist in Wasser, selbst wenn es freie Säure enthält, unlöslich, löst sich in kochender conc. Schwefels. auf, und schiesst beim Erkalten der Lösung in Nadeln an, welche so wie die Auflösung durch Wasser in Schwefels., die sich auflöst, und in zu Boden sinkenden, unauflöslichen, neutralen, schwefels. Baryt zerfallen. Der Schwerspath zerspringt in Feuer, und wird mürbe (eine Eigenschaft, die man zum Pulvern desselben benutzt), schmilzt aber erst bei strenger Weissglühhitze zu einem Email. Er wird mit Kohle gemengt, in der Glühhitze desoxydirt, indem er nach dem Grade und der Dauer der Hitze entweder das O. der Schwefels. und des Bariumoxydes zugleich an die Kohle abgibt, und sich ganz in Schefelbarium umwandelt, oder indem nur das O. der Schwefels. ganz, und das

Digitized by Google

der Baryterde nur zum Theil zur Kohlenoxydgasbildung verwendet wird, wobei also Zweifach-Schwefelbarium und reine Baryterde zurückbleiben müssen, oder indem auch die Schwefels. nur zum Theil zersetzt wird, wodurch nur ein Theil in Schwefelbarium umgewandelt wird, während der andere unzersetzt, als schwefels. Baryt mit dem vorigen und mit der Kohle gemengt bleibt. Die kohlens. Alkalien entziehen dem Schwerspath sowol auf trocknem, als auf nassem Wege nur unvollständig die Schwefelsäure, daher der auf diese Weise gebildete kohlens. Baryt immer mit Schwerspath gemengt ist. Der schwefels. Baryt wird in der Glühhitze auch durch Hydrogengas reducirt. Schwerspath mit Tragantschleim zu einem steifen Teige angemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, gibt den *bononischen Leuchtstein* (schon seit dem J. 1602 bekannt), der in einem luftdicht verschlossenen Glase verwahrt, nach dem Aussetzen an das Sonnenlicht im Dunkeln mit gelbem Scheine leuchtet. Der Schwerspath wird zur Bereitung mehrerer Barytsalze in der Pharmacie gebraucht. Hierzu müssen vollkommen weisse, weder mit Quarz, noch mit Metalloxyden, noch mit andern in Säuren löslichen Körpern verunreinigte Stücke ausgesucht werden, welche sodann geglüht, mit kaltem Wasser abgelöscht und gepulvert werden. — Mit dem Jod bildet das Barium ein *Jodbarium*, das beim Erhitzen an der Atm. in Baryterde und Jod zerfällt.

296. In dem reinen, trocknen Chlorgas verbrennt das Barium zu *Chlorbarium*. Das *Bariumchlorid, Barium chloratum*, $BaCl = 129{,}063 - 65.937\ Ba + 34{,}063\ Cl$, wird auch durch Erhitzen von reiner Baryterde in Chlorgas unter Oxygengas-Entbindung, oder durch Erhitzen von kaustischer Baryterde in salzsaurem Gas unter Erscheinung eines rothen Feuers und Wasserdampfentwicklung, oder durch Glühen von salzs. Baryt unter Entweichung von Wasserdämpfen, als eine weisse, schmelzbare, durch Schwefel in der Glühhitze zum Theil in Bariumsulfurid umstaltbare, durch Auflösung in Wasser in salzs. Baryt sich umwandelnde Masse erhalten, und ist von Berzelius am genauesten unter-

Digitized by Google

sucht worden. *Der salzs. Baryt, die salzsaure Schwererde, Murias Barytae, Hydrochloras Barytae, Baryta muriatica, Terra ponderosa salita,* wurde zuerst von Scheele im J. 1775 durch Auflösen des kohlens. Baryts in Salzs. dargestellt; in der Folge haben sich besonders Wiegleb, Westrumb, Trommsdorff, Driessen und Bucholz mit seiner Bereitung beschäftiget. Der salzs. Baryt wird nach der österr. Pharm. durch Zerlegung der (auf die bereits bekannte Weise aus dem Schwefelbarium bereiteten) hydrothions. Barytlösung mittelst verdünnter Salzs. gebildet. Seine Lösung wird, nachdem der Schwefel, der schwefels. Baryt und die Kohle durch Absetzen und Filtriren entfernt sind, in einem gläsernen oder porzellanenen Gefässe bis zur Trockne abgeraucht; das trockne Salz wird durch starkes Glühen in einem Schmelztiegel in Bariumchlorid umgewandelt, um es von den vielleicht beigemengten Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Spiessglanz- und Arsenchloriden (welche bei dieser T. zum Theil flüchtig sind, und beim Glühen sammt dem Wasser als sichtbarer Rauch entweichen oder dadurch unlöslich werden und bei der nachherigen Auflösung desselben zurückbleiben) zu befreien. Die durch Auflösen der geglühten Masse in dest. Wasser erhaltene Salzlösung wird abgeraucht und krystallisirt. Die zuletzt anschiessenden Krystalle sind grösstentheils krystallinischer salzs. Strontian, und daher zu beseitigen; die ersteren werden in gläsernen Gefässen aufbewahrt. Der salzs. Baryt wird auch auf die Art erhalten, dass man ein Gemenge von 2 Th. Schwerspath und 1 Th. salzs. Kalk in einem Tiegel so lange bei der Rothglühhitze schmilzt, bis eine Probe an einem feuchten Orte nicht mehr feucht wird, worauf die ausgegossene und gepulverte Masse in ihrem sechs- bis achtfachen Gewichte kochenden Wassers einige Mal aufgekocht, dann schnell durch genässte Leinwand collirt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und die klare Flüssigkeit krystallisirt wird. Die erhaltenen Krystalle werden durch Ausglühen und Umkrystallisiren gereiniget. Man kann den Schwerspath mittelst kohlens. Kali in koh-

Digitized by Google

lens. Baryt umwandeln und durch Zersetzung desselben mit Salzsäure ebenfalls salzsauren Baryt bereiten. — Der *salzsaure Baryt* bildet völlig weisse, durchsichtige, geschobene, vierseitige Tafeln, häufig mit abgestumpften Ecken, bei schnellem Abdampfen nur kleine schuppige Krystalle, hat einen unangenehm bittern und scharf salzigen Geschmack, wirkt ekelerregend und giftig, bleibt an der Atm. unverändert, beim Glühen verliert er sein Krystallwasser und wird in Chlorbarium umgewandelt. 100 Th. Wasser von 0° T. lösen 32,62 Th. Chlorbarium auf, und für jeden Grad darüber 0,2711 Th. mehr. 100 Th. Wasser lösen bei + 15° 43,5 Th. krystallisirten salzs. Baryt auf, und beim Siedepunct der gesättigten Auflösung, bei 105,5° also, 78 Th. In mit Salzs. gesäuertem Wasser ist er weniger und in conc. Salzs. ganz unlöslich, daher er auch dadurch aus seiner Lösung zum Theil gefällt wird. Der wasserfreie Alkohol nimmt davon nur $\frac{1}{400}$ seines Gewichtes auf, leichter wird er vom wässrigen aufgelöst. Brennt eine solche Lösung angezündet mit Purpurflamme, so enthält sie salzs. Strontian. Die metallischen Verunreinigungen werden zum Theil aus der Farbe des Salzes, aus seinem Verhalten an der Atm. erkannt, und durch Ätzammoniak, Schwefelwasserstoffwasser, Galläpfeltinctur, blausaures Eisenkali u. dgl. m., ausgemittelt. Der salzs. Baryt wird als Arzneimittel in sehr geringen Dosen angewendet, und dient als empfindlichstes Reagens für Schwefelsäure zur Ausmittlung und quantitativen Bestimmung derselben. Bei seinem innerlichen Medizinalgebrauche muss die Vermischung mit schwefels., kohlens., phosphors. und bernsteins. Salzen sorgfältig vermieden werden, und bei einer zufälligen Vergiftung mit demselben dient eine Glaubersalzlösung, schnell gereicht, als Gegenmittel. — Mit dem Brom bildet das Barium das *Brombarium*, welches, so wie der *hydrobroms. Baryt* mit dem salzsauren Baryt, mit dem Chlorbarium einige Ähnlichkeit hat. Die übrigen Verbindungen des Bariums sind entweder gar nicht, oder nicht genau bekannt, oder ohne Anwendung.

Digitized by Google

Strontium, Sr=54,7285.

297. Das *Strontium*, von Davy im J. 1808 zuerst dargestellt, kommt in der Natur nur als Oxyd und zwar in geringer Menge, als schwefels. (Cölestin) oder kohlens. Strontian (Strontianit und Arragonit), und im Karlsbader, Königswarter, Pyrmonter Mineralwasser in ganz unbedeutender Menge vor. Es ist dem Barium sehr ähnlich, wird auf dieselbe Art dargestellt, und hat wie jenes zwei Oxydationsstufen, das Oxyd und das Superoxyd. — *Die Strontianerde, das Strontiumoxyd*, $\dot{S}r = 64{,}7285 — 84{,}55\ Sr + 15{,}45\ O.$, hat ihren Namen von Strontion in England, wo sie als kohlens. Salz zuerst im J. 1787 gefunden wurde, wird auf dieselbe Art bereitet, wie die reine Baryterde, und ist eben so unschmelzbar. — *Das Strontianerdehydrat*, $\dot{S}r\dot{H}$ besteht aus $85{,}21\ \dot{S}r + 14{,}79\ \dot{H}$, seine Auflösung in Wasser heisst *Strontianwasser*, und setzt, wenn sie mit Hülfe der Wärme gesättiget ist, beim Erkalten nadelförmige oder blättrige Krystalle, *krystallisirtes Strontianhydrat*, welches 0,68 Proc. Krystallwasser enthält, ab. Die Strontianerde ist leichter, nicht so ätzend, wie die Baryterde, nicht giftig, und steht derselben in seiner V. zu den Säuren, mit denen er öfters ganz andere Salze bildet, nach. — Die *Strontiansalze* unterscheiden sich von den Barytsalzen durch die Krystallform, durch ihr geringeres spec. Gew., durch ihre Unschädlichkeit, durch ihre leichtere Auflöslichkeit in Alkohol, durch die Fähigkeit, die Flamme desselben und anderer brennender Körper purpurroth zu färben, und durch die Zerlegbarkeit mittelst Baryterde. Auch liefert die Strontianerde mit der Kieselflusssäure ein auflösliches, die Baryterde aber damit ein unlösliches Salz. — Das *Strontiumsuperoxydhydrat*, $\dot{S}r\dot{H}$, fällt nach Thenard beim Vermengen von Strontianwasser mit oxygenirtem Wasser in wie Perlmutter glänzenden Schuppen nieder. — *Strontianit* oder *kohlens. Strontian* wurde bis zum J. 1790 für Witherit gehalten, von dem er sich durch sein geringeres spec. Gew., durch die Zersetzbarkeit im Feuer, und etwas grössere Löslichkeit in Wasser unter-

Digitized by Google

scheidet. Er besteht aus $\dot{S}r\ddot{C}$, und dient zur Bereitung der Strontiansalze. — Der *salpeters. Strontian* wird in der Feuerwerkskunst zum rothen Feuer benutzt. — Das *Schwefelstrontium*, $\dot{S}r = 74{,}8450 — 73{,}13\ Sr + 26{,}87\ S$, ist ein Leuchtstein, liefert beim Auflösen im Wasser *hydrothions. Strontian*, der mit Säuren ein mit Purpurflamme brennendes Hydrothiongas entwickelt, und verschiedene Strontiansalze liefert. — Der *schwefels. Strontian* oder *Cölestin*, $\dot{S}r\ddot{S} = 114{,}8450 — 56\ \dot{S}r + 44\ \ddot{S}$, unterscheidet sich vom Schwerspath durch das geringe spec. Gewicht = 3,5 bis 3,9, und durch wiewol nur geringere Auflöslichkeit, er wird zur Bereitung des Schwefelstrontium verwendet. — Das *Strontiumchlorid*, $\dot{S}rCl$ und der *salzsaure Strontian*, $\dot{S}rCl\dot{H} + \dot{H}^5$ sind von den entsprechenden Bariumverbindungen leichter zu unterscheiden, indem ersteres in 19 Th. absolutem Alkohol löslich ist, welcher sodann mit rother Flamme brennt, und letzterer in langen, sechsseitigen, an der Atm. zerfliesslichen Nadeln krystallisirt, welche in Wasser viel löslicher sind, als die salzs. Barytkrystalle, daher aus einer, beide Salze enthaltenden, Lauge zuletzt anschiessen, und nur 0,75 kaltes, und jedes Verhältniss heisses Wasser zur Auflösung bedürfen. Die übrigen Strontiumverbindungen müssen hier übergangen werden.

Calcium, Ca = 25,6019.

298. Das *Calcium*, von Davy im J. 1808 entdeckt, wird auf dieselbe Art aus dem Kalkhydrat, wie das Barium aus dem Baryterdehydrat bereitet, ist silberweiss, stark glänzend, entzündet sich an der Luft leicht, und verbrennt zu Kalkerde. Auch von dem Calcium kennt man zwei Oxydationsstufen.

299. *Das reine Calciumoxyd, die wasserfreie Kalkerde, der reine, lebendige, auch gebrannte oder ungelöschte Kalk, der Ätzkalk, Oxydum Calcii, Calcium oxydatum, Calx viva, Calcaria usta, Oxydum calcicum*, $\dot{C}a = 35{,}6019 — 71{,}91\ Ca + 28{,}09\ O.$, ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, in-

Digitized by Google

dessen bewies zuerst Black im J. 1756 seine chemische Eigenthümlichkeit; und die Ausmittlung seiner Zusammensetzung ist das Werk Davy's und Berzelius. Die Kalkerde kommt in allen drei Naturreichen, aber immer mit Säuren verbunden vor. Am häufigsten findet sie sich im Mineralreiche wie mit Kohlensäure als Kalkspath, Kalkstein, Marmor, Kreide u. s. w., in ganzen ältern und jüngern Gebirgszügen; mit Schwefels. als Gyps, Anhydrit; mit Salzsäure in den Mineralwässern im Meerwasser u. s. w. als salzs. Kalk; ferner mit Salpeters., mit Arseniksäure, mit Phosphors., mit Flusss., mit Kiesels. eine Menge Mineralien bildend. Im Pflanzenreiche kommt sie überdiess mit vielen organischen Säuren in Verbindung vor, und im Thierreiche bildet sie die Basis der festen Theile, als der Knochen, der Austerschalen, der Eierschalen, der Krebsaugen oder Krebssteine u. s. f., und selbst die Grundlage der festen krankhaften Producte. Im Grossen bereitet man den Kalk durch Glühen, sogenanntes Brennen, des gemeinen Kalksteines in Meilern, Gruben oder in eigenen Öfen, den Kalköfen (liegende — stehende), wobei die Kohlensäure und das Wasser entweicht, und der Kalk mit Kiesels., Thonerde, Bittererde, Eisenoxyd, Manganoxyd, manchmal auch mit Kohle verunreiniget zurückbleibt, aber dessen ungeachtet zu vielen technischen und pharmaceutischen Zwecken brauchbar ist. Zu genauen Versuchen benöthiget man jedoch reine Kalkerde, und diese wird im Kleinen aus weissem Marmor, aus reinen weissen Kalkspathkrystallen, aus Austerschalen, durch so lange fortgesetztes Glühen zwischen Kohlen in einem guten Windofen, oder in Tiegeln (Platintiegel) dargestellt, bis eine Probe mit Salzsäure nicht mehr braust. Zur Beförderung der Entwicklung der Kohlensäure befeuchtet man gegen Ende der Operation die Masse mit Wasser, indem die sich entbindenden Wasserdämpfe die Kohlens. mit fortreissen. Die reine Kalkerde wird in gut verkorkten Glasflaschen aufbewahrt. Der Kalk ist von der Asche des Brennmaterials, die sich daran hängt, und zuweilen mit der Kalkerde zusammenschmilzt,

Digitized by Google

mit einer grauen oder bräunlichen Rinde bedeckt, die abgeschabt werden muss; auch zeigt er, wenn er zu wenig gebrannt (*halb roh*) ist, beim Zerbrechen in der Mitte einen unverbrannten Kern (kohlens. Kalk), der sodann von dem gebrannten abgesondert werden muss. Ist der zum Brennen verwendete Kalk mit Kiesels. und Alaunerde verunreiniget gewesen, und die T. beim Brennen zu sehr gesteigert worden, so erhält man einen oberflächlich mehr oder weniger verglasten Kalk, der an Ätzkraft und an Vermögen in Wasser zu zerfallen sehr verloren oder dieselben ganz eingebüsst hat, und *todtgebrannter Kalk* heisst.

300. Der *reine lebendige Kalk* ist weiss, leicht zerreiblich, in Ofenfeuer unschmelzbar, nur in dem Flämmchen des Knallgasgebläses, durch starke galv. Säulen, und im Brennpuncte des Brennspiegels verglasbar, somit höchst feuerbeständig; er hat ein spec. Gewicht von 2,300, keinen Geruch, einen scharfen, doch nicht sehr ätzenden Geschmack, wirkt auf thierische Substanzen zerstörender als auf vegetabilische, reagirt stark alkalisch, und zieht an der Luft Feuchtigkeit und Kohlens. an, zerfällt allmälig zu einem Pulver, welches *an der Luft zerfallener Kalk* genannt wird. Zum Wasser hat die Kalkerde eine sehr starke V.; mit dem dritten Theil ihres eigenen Gewichtes Wasser übergossen, liefert sie durch Einsaugen desselben unter starker Temperaturerhöhung (so dass sich Schwefel, und in Glasröhren eingeschlossenes Schiesspulver dabei entzündet), unter im Finstern bemerkbarer Lichtentwicklung, unter Zischen (wie wenn Wasser auf heissen Sand gegossen würde), und unter Verbreitung eines eigenen laugenartigen Geruches, ein weisses voluminöses Pulver, das *Kalkhydrat*, $\dot{Ca}\dot{H} = 40{,}85 — 70\ \dot{Ca} + 24\ \dot{H}$. Dieses unterscheidet sich vom zerfallenen Kalk dadurch, dass dieser nebst dem Hydrate auch kohlens. Kalk, und zwar um so mehr davon enthält, je länger er an der Luft gelegen ist. Es heisst gewöhnlich *gelöschter Kalk*, *Calx exstincta*.

Übergiesst man die reine Kalkerde mit mehr Wasser, als zu ihrem Löschen erfordert wird, so erhärtet sie beim Austrocknen zu einer festen, zusammenhängenden Masse. Die beim Löschen ent-

Digitized by Google

stehende Erhitzung (welche bei grossen Kalkmassen selbst Feuersgefahr veranlasst) und Bewegung sind um so heftiger, je reiner die Kalkerde ist; todtgebrannter Kalk löscht sich gar nicht, und zu wenig gebrannter (halb roher) nur theilweise und langsam. Reine Kalkerde mit Eis oder Schnee gemengt, oder zusammengerieben, schmilzt dieselben und entwickelt noch Wärme.

301. Das Kalkhydrat schmeckt viel weniger scharf als der Ätzkalk, verliert in der Hitze sein Wasser, zieht an der Luft Kohlens. an, und verwandelt sich nach längerer Zeit in kohlens. Kalk. Nach Phillips bedarf der Kalk bei 15° beiläufig 750 Th. Wasser zu seiner Lösung; in kochendem Wasser ist er noch schwerer löslich. Bei seiner Lösung erhält man zuerst eine weisse trübe Flüssigkeit, welche nebst dem aufgelösten auch fein zertheilten Kalk enthält, *Kalkmilch* heisst, und zur Reinigung der Luft von kohlensauren und andern sauren Gasarten sehr brauchbar ist. Die filtrirte, vollkommen gesättigte und klare Auflösung heisst *Kalkwasser, Aqua Calcis s. Calcariae,* hat einen herben, zusammenziehenden Geschmack, reagirt stark alkalisch, überzieht sich an der Luft mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk, welches ehemals *Kalkrahm (Cremor Calcis)* genannt wurde. Sie setzt beim Verdunsten unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure, welche das Wasser verschluckt, nach Gay-Lussac sechsseitige Säulen, *krystallisirtes Kalkhydrat,* ab. Um Kalkwasser von stets gleicher Güte und Reinheit vorräthig zu halten, ist es nothwendig dasselbe mit dest. Wasser oder wenigstens mit Regenwasser zu bereiten, und in Flaschen auf dem aus der Kalkmilch abgesetzten Kalkhydrat, gut vor dem Zutritte der Luft verwahrt, stehen zu lassen, bei jedesmaligem Gebrauche das klare Wasser mit einem Heber abzunehmen, und im erforderlichen Falle schnell zu filtriren. Das Kalkwasser wird innerlich und äusserlich am besten für sich allein als Arzneimittel angewendet, und dient auch als Reagens auf arsenige Säure, auf Kohlens., Phosphors., Kleesäure, auf Quecksilbersublimat u. dgl. m. Die Kalkerde wird im gemeinen Leben, in Fabriken und Künsten ungemein häufig gebraucht. Mit feinerem oder

Digitized by Google

gröberem Quarzsand vermengt und mit Wasser abgelöscht, liefert sie den unentbehrlichen, allmälig zu einer steinharten Masse erhärtenden Mörtel. Für den Ackerbau ist sie ein wichtiges Düngungsmittel dadurch, dass sie die in der Erde enthaltenen organischen Überreste schnell zerlegt, und durch diese Zersetzung zur Ernährung der Pflanzen tauglicher macht, auch dadurch, dass sie die Kohlens. aus der Atm. begierig einsaugt, und dieselbe sodann den Pflanzen wieder als Nahrungsstoff abtritt. — Das *Calciumsuperoxydhydrat*, $\dot{C}a\ddot{H}$, kommt in Hinsicht seiner Bereitungsart und seiner Eigenschaften mit dem Strontiumsuperoxydhydrat überein.

302. Mit den Säuren bildet die Kalkerde die *Kalksalze*, welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich, in Salpetersäure aber sämmtlich löslich sind. Sie unterscheiden sich von den Baryt- und Strontiansalzen durch ihr geringes spec. Gew., durch ihre Zerfliesslichkeit an der Luft, ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol, durch die gelbe, roth eingefasste Flamme, mit welcher die alkoholische Lösung brennet, durch den herberen Geschmack, durch die Auflöslichkeit des, in ihren conc. Lösungen mittelst Schwefels. oder schwefels. Salze entstandenen, voluminösen Niederschlages (Gips) in viel Wasser und in Salpeters., und durch den weissen Niederschlag, der in ihren noch so verdünnten neutralen Lösungen mittelst Klees. oder klees. Alkalien entsteht.

303. Mit dem Hydrogen und Stickstoff verbindet sich das Calcium, wie es scheint, nicht. Die Kalkerde bildet mit der Salpeters. den *salpeters. Kalk*, $\dot{C}a\dddot{N}$, welcher auch *Kalksalpeter*, *Mauersalpeter* genannt wird, und sich in einigen Quellwassern, und oft an Mauern ausgewittert findet. Er bildet sich ebenfalls in den Salpeterplantagen, und stellt in wasserfreiem reinen Zustand eine weisse, durch Insolation leuchtende Masse, Baldu in's Phosphor, dar, welche scharf und bitter schmeckt, mit brennbaren Körpern schwach verpufft, in der Hitze ihre Säure unter Zersetzung derselben verliert, beim Auflösen in Wasser und Abdampfen der gesättigten Lösung sechsseitige, mit

Digitized by Google

langen Pyramiden zugespitzte Säulen liefert, die an der Luft zerfliessen, in der Wärme wie Öl schmelzen, und in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

304. Der *einfach kohlens. Kalk, Carbonas Calcis, Calcaria carbonica*, $\dot{C}a\ddot{C} = 63{,}2456 — 56{,}4\ \dot{C}a + 43{,}6\ \ddot{C}$, kommt in verschiedenen Graden von Reinheit in der Natur sehr häufig als Kalkstein, Marmor, Mergel, Kalkspath, Kreide, Tropfstein u. s. w. vor, findet sich in den Schalen, Gehäusen und Knochen der Thiere, und wird durch die Kunst beim Glühen des kleesauren Kalks ganz rein erhalten. Er hat über 100 secundäre Krystallformen, deren Grundform ein Rhomboëder ist. Becquerel und Pelouze haben mittelst einer schwachen elektrischen Säule aus einer Auflösung von 1 Th. Kalkerde, 3 Th. Zucker in 6 Th. Wasser einen in spitzen Rhomboëdern krystallisirenden, aus $\dot{C}a\ddot{C}\dot{H}^5$ bestehenden, kohlens. Kalk künstlich dargestellt (welcher durch Alkohol in $\dot{C}a\ddot{C}\dot{H}^3$ umgewandelt wird). Er unterscheidet sich von dem kohlens. Baryt und Strontian durch sein geringes spec. Gew. = 2,7, und durch die leichte Zersetzbarkeit im Feuer, worin er seine Kohlens. verliert, und in lebendigen Kalk umgewandelt wird. Von Wasser soll er 1600 Th. zur Auflösung erfordern. Die officinellen Krebssteine, Austern-, Eierschalen u. dgl., verdanken ihre Wirksamkeit grösstentheils der kohlens, Kalkerde. — Der *saure kohlens. Kalk* wird erhalten durch Auflösen des einfach kohlens. Salzes in kohlens. Wasser, er kommt auch beinahe in jedem guten Brunnen- und Quellwasser, noch mehr in allen Säuerlingen vor, fällt aber nach dem Entweichen der überschüssigen Kohlens. durch längeres Stehen oder Rütteln, oder schneller durch Erhitzen, wieder als einfach kohlens. Kalk heraus, wodurch die Tropfsteine, Pfannensteine, die Incrustazionen in den Wasserleitungsröhren u. dgl. m. gebildet werden. Die saure kohlens. Kalklösung färbt die Lackmustinctur roth, reagirt auf die Fernambuktinctur alkalisch, und bräunt auch Curcuma und Rhabarber bei grossem Überschuss von Kohlensäure.

305. Wirft man auf, in einem langhalsigen Glaskolben über der Weingeistflamme erhitzte reine Kalkerde kleine

Digitized by Google

Stückchen Phosphor, so schwillt sie auf, wird chocoladebraun und verwandelt sich in phosphors. Kalkerde und Phosphorcalcium. Der überschüssige Phosphor wird mit sorgfältiger Vermeidung zu grosser Hitze (indem sonst aller Phosphor entweicht, und Kalkerde zurückbleibt) abdestillirt. Das *Phosphorcalcium* zersetzt das Wasser sehr schnell und leicht, entwickelt daraus Phosphorwasserstoffgas, und lässt unterphosphorigs. Kalkerde in Wasser zurück. Es entzündet sich, wenn es feucht wird, daher es sorgfältig vor aller Feuchtigkeit verwahrt werden muss. Mit Salzs. übergossen, entbindet es selbstentzündliches Phosphorwasserstoff in grosser Menge, daher es auch zu seiner Bereitung benutzt wird. Die Kalkerde bildet mit der Phosphors. 4 Verbindungsstufen, wovon zwei von besonderem Interesse für uns sind.

306. *Der basisch phosphors. Kalk, zwei Drittel phosphors. Kalk,* $\dot{Ca}\,\ddot{\dot{P}} = 196{,}0367 = 54{,}3\ \dot{Ca} + 45{,}7\ \ddot{\dot{P}}$, macht die Grundlage der Knochen jener Thiere aus, die ein inneres Skelet haben, bildet einen Bestandtheil des Blutes, der Milch, des Fleisches, des Eiweisses u. dgl. m., mancher thierischer Steine, des Zahnsteines, der verschiedenen Concretionen und krankhafter Verknöcherungen; findet sich auch natürlich als Apatit (Spargelstein), Chrysolith, und zwar oft in ganzen Massen wie in Estramadura, wo er als Baustein benutzt wird. Künstlich erhält man ihn durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten salzs. Kalklösung mit phosphors. Ammoniak, oder einer reinen salzs. Kalklösung mit überschüssigem einfach phosphors. Ammoniak. Dasselbe ist im frisch gefällten Zustande eine durchscheinende, gallertartige, nicht krystallinische Masse, welche nach dem Trocknen ein weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver liefert, das nach Saussure erst bei 378° W. zu einer porzellanartigen Masse schmilzt. Der natürliche kommt krystallisirt vor, und hat ein spec. Gew. von 3,0 bis 3,2. Dieses Salz wird zwar für sich nie als Arzneimittel angewendet, es ist aber der Hauptbestandtheil der Knochenasche, des weissgebrannten Hirschhorn (zur *Decoctio alba Sydenhami*, zum *James-*

Digitized by Google

pulver, zum *Album graecum*). Es wird durch Schwefelsäure in übersauren phospors. Kalk und in schwefelsauren Kalk zersetzt, auf dieselbe Weise scheint es sich in Salzs. und Salpeters. aufzulösen. *Der übersaure phosphors. Kalk* wird erhalten durch Zerlegung der Beinasche mittelst Digestion mit ungefähr 0,8 conc. Schwefels. und 12 Th. Wasser, Filtriren durch Leinwand, Auswaschen und Auspressen des Rückstandes, Abdampfen der Flüssigkeit, Abgiessen derselben von dem niedergefallenen Gipse, weiteres Abdampfen und Erhitzen bis zum Austreiben der beigemischten Schwefels., wo er als ein wasserhelles, hartes, sehr saures, leicht schmelzbares, an der Luft zerfliessendes Glas, Phosphorglas, zurückbleibt. Beim Glühen mit Kohle wird die überschüssige Säure zu Phosphor reducirt, der in die Vorlage übergeht. Er kommt in manchen Harnconcretionen, im Harne, in manchen Bezoarden vor. Er ist zerfliessend, sehr löslich in Wasser, diese Lösung röthet Lackmus, und krystallisirt in glimmerartigen Blättchen. Durch den Weingeist wird die überschüssige Phosphors. diesem Salze entzogen, wodurch es in *anderthalb phosphors. Kalk* umgewandelt wird. Der *einfach phosphors. Kalk* ist immer mit etwas zwei Drittel phosphors. Kalk verunreiniget, in welchen er sich auch sehr gerne verwandelt.

307. *Das Einfach-Schwefelcalcium*, Ca = 45,7184 — 56 Ca + 44 S, wird auf dieselbe Art dargestellt wie das entsprechende Schwefelbarium, und ist eine weisse in's Röthliche ziehende Masse, welche durch Insolation im Dunkeln leuchtet, und daher ehemals Canton's Phosphor genannt wurde, keinen Geruch, aber einen hepatischen Geschmack hat, in der Weissglühhitze schmilzt, gewöhnlich mit unzersetztem schwefels. Kalk gemengt erhalten wird, und in diesem Zustande *Schwefelkalk*, *Kalkschwefelleber*, *Hepar Calcis*, *Hepar Sulfuris calcareum*, *Sulfuretum Calcii cum Sulfate calcico* heisst. Es ist zwar seit dem siebzehnten Jahrhunderte bekannt, seine Zusammensetzung wurde aber erst im J. 1818 durch Vauquelin, und genauer noch durch

Digitized by Google

Berzelius ausgemittelt. Es ist in Wasser schwer löslich, indem es 500 Theile zur Auflösung bedarf, diese Lösung ist farblos, hat einen hepatisch alkalischen bittern Geschmack, entwickelt mit Säuren Hydrothionsäure, und liefert beim Abdampfen im luftleeren Raum weisse Krystalle von *hydrothions. Kalk*, welche beim Erhitzen unter Wasserdampfentwicklung Einfach-Schwefelcalcium zurücklassen. Es wird wie die Kalischwefelleber innerlich angewendet, und dient zur Bereitung des *Liquor hydro-sulfureticus pro balneo*, welcher nach der österr. Ph. aus einem Gemische von 1 Unze Schwefelkalk, 1 Quentchen Weinsäure und 4 Pf. Brunnenwasser, durch starkes, $\frac{1}{4}$ Stunde ununterbrochen fortgesetztes Schütteln in einer gut verschlossenen Glasflasche bereitet, durch zwölfstündige Ruhe von dem sich absetzenden weins. und schwefels. Kalk befreit und geklärt, und sodann sogleich in das schon bereitete laue Bad gebracht wird. Zu einem Bade von 240 W. Mass oder 800 Pf. Wasser sind 12 Pf. von dieser Flüssigkeit erforderlich. Die Kalkschwefelleber wird auch zur Darstellung der Hydrothiongas haltigen Dampfbäder, von Salben gegen die Krätze u. s. w. verwendet. Ausserdem wird damit Hahnemanns Probeflüssigkeit bereitet.

Wird Kalkerdehydrat mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die mit Schwefel noch nicht ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, rothgelbe, nadelförmige vier- oder sechsseitige Prismen ab, welche nach dem Trocknen im luftleeren Raume an der Luft unverändert bleiben, in feuchtem Zustande sich oxydiren, scharf alkalisch und hepatisch schmecken, 33,89 Proc. Krystallwasser enthalten, das sie beim gelinden Erhitzen im luftleeren Raume verlieren, wodurch sie ein weisses Pulver, *Zweifach-Schwefelcalcium*, $\ddot{C}a$, liefern. Den *hydrothionigs. Kalk*, nach Berzelius *Fünffach-Schwefelcalcium*, erhält man beim Kochen von lebendigem Kalk, oder besser Einfach-Schwefelcalcium, mit Wasser und Schwefel, als eine rothgelbe, nicht krytallisirbare Flüssigkeit, welche bei den Bleichereien zum Bleichen gebraucht wird, beim Trocknen im luftleeren Raum eine schön gelbe Masse, bei der Destillation Schwefel und Einfach-Schwefelcalcium liefert, und bei der Zersetzung mit Salzs. 1 M. Gew. hydrothions. Gas entwickelt, und 4 M. Gew. Schwefel fallen lässt, daher zur Bereitung

Digitized by Google

der Schwefelmilch sehr geeignet ist. — Die Arsenikkalkschwefelleber, welche durch Erhitzen von Schwefelarsen mit reiner oder kohlens. Kalkerde bereitet wird, ist der wirksame Bestandtheil der orientalischen enthaarenden Salben oder des Rhusma.

308. *Der schwefels. Kalk,* $\dot{Ca}\ddot{S} = 85{,}7184 - 42\,\dot{Ca} + 58\,\ddot{S}$, *Sulfas Calcis, Calcaria sulfurica,* kommt in der Natur unter dem Namen *Anhydrit* im wasserfreien Zustande mit einem spec. Gew. = 2,9, unter dem Namen *Gips, Alabaster, Marienglas, Frauenglas, Lapis specularis, Selenit* u. s. f. als Hydrat derb, oder krystallisirt $= \dot{Ca}\ddot{S}\dot{H}^2 - 32{,}9\,\dot{Ca} + 46{,}3\,\ddot{S} + 20{,}8\,\dot{H}$ mit einem spec. Gew. = 2,2 bis 2,4, und in sehr vielen Quell- und Mineralwassern aufgelöst vor. Der Anhydrit wird ebenfalls krystallisirt gefunden, das durch gelindes Glühen des Gipses in wasserfreiem Zustande dargestellte Salz erscheint aber als ein weisses Pulver und heisst *gebrannter Gips.* Der wasserfreie Gips lässt sich mit Wasser zu einem plastischen Brei anmachen, der unter Volumsvergrösserung bald erhärtet (indem er das Hydrat bildet), daher wegen diesen beiden Eigenschaften zum Abformen, auch als Kitt, Sparkalk (Mörtel) zu Aestrichen u. dergl. benutzt wird, und mit etwas gebranntem Kalk, allerlei Farben und Leimwasser angemacht, zu einer Art künstlichen Marmor erhärtet, die unter dem Namen Stucks, Stucco, bekannt ist. Wird der Gips beim Brennen einer stärkeren Glühhitze ausgesetzt, so backt er zusammen, und verliert damit die Eigenschaft, das Wasser zu binden, also damit zu erhärten, und heisst dann *todtgebrannter Gips.* Der wasserfreie schwefels. Kalk schmilzt bei sehr heftiger Glühhitze vollständig zu einem weissen Email; wird er aber mit Kohle geglüht, so verwandelt er sich in Einfach-Schwefelkalium. Der gewässerte schwefels. Kalk löst sich nach Buchholz in 460 kaltem, und eben so viel heissem Wasser auf. Das *Gipswasser* hat einen schwachen, unangenehm bittern Geschmack, liefert beim Krystallisiren weisse atlasartige, nicht sehr feste, beinahe geschmacklose Nadeln, und entwickelt in Berührung mit organischen Körpern leicht Hydrothionsäure.

Digitized by Google

Das *Jodcalcium, Calcium iodatum, Jodetum Calcii, Calcaria hydriodica, Hydriodas Calcis*, wird entweder durch unmittelbare Verbindung der Hydriodsäure mit Kalkhydrat und Austrocknen des erhaltenen Salzes, oder durch Zersetzung des hydriods. Eisenoxydul's mit kohlens. Kalk dargestellt, und bildet eine weisse, leicht schmelzbare, beim Luftzutritte in der Hitze sich zersetzende Masse, welche an der Luft zu hydriods. Kalkerde zerfliesst, die mit dem salzs. Kalk in mehreren Eigenschaften übereinkommt, und als antiscrophulöses Arzneimittel benutzt wird. — Die *jodigs. Kalkerde*, der *Jodkalk, Calcaria jodosa, Jodetum Calcis, Calcaria jodata*, wird beim Zusammenreiben von gleichen Mischungsgewichten Jod und trocknem Kalkhydrat bereitet, ist ein schwarzes Pulver von schwachem Jodgeruch aber sehr herbem Geschmack, welches in Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit sich auflöst. Durch Wärme wird es unter Jodentwicklung in jodsaure Kalkerde umgewandelt, ist aber überhaupt leicht zu zersetzen, und bleicht. Es wird als Arzneimittel benutzt. — Die *jodsaure Kalkerde, Calcaria jodica, Jodas Calcis*, wird entweder durch unmittelbare Verbindung der Jodsäure mit Kalkwasser, oder mittelst Zersetzung von jods. Kali oder Natron durch ein lösliches Kalksalz dargestellt. Sie erscheint als ein weisses körniges Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, auf glühenden Kohlen verpufft und nicht bleicht. Sie wird häufiger als die jodigs. Kalkerde als Arzneimittel verwendet.

309. Das *Chlorcalcium, Calciumchlorid, Chloretum Calcii*, $CaCl = 69{,}8669 - 36{,}7\ Ca + 63{,}3\ Cl$, welches nach denselben 5 Methoden, wie das Chlorbarium erhalten, und überdiess bei der Bereitung des ätzenden und kohlens. Ammoniaks, mit reiner oder kohlens. Kalkerde gemengt, als Nebenproduct gewonnen wird, haben schon im fünfzehnten Jahrhunderte die beiden Holland als Rückstand bei der Ausscheidung des Ammoniaks aus dem Salmiak gekannt, und *fixen Salmiak, Sal ammoniacum fixum* genannt. Im achtzehnten Jahrh. wurde durch Bergmann, Kirwan und Wenzel seine Zusammensetzung aus Salzsäure und Kalk ausgemittelt, die wegen Abwesenheit des Wassers, durch die neuere Chemie auf das Chlor und Calcium zurückgeführt wurde. Das *reine Chlorcalcium* ist eine völlig weisse, durchscheinende feste Masse mit krystallinischem Gefüge. Das aus dem Rückstande bei der Salmiakbereitung darge-

Digitized by Google

stellte enthält Kalkerde, leuchtet im Finstern nach vorausgegangener Insolation, und heisst Homberg'scher Phosphor. Das Chlorcalcium hat eine ausgezeichnet grosse V. zum Wasser, es zerfliesst an der Luft, entzieht das Wasser den meisten übrigen Körpern, und ist daher ein vorzüglich guter hygroscopischer Körper, der zum Trocknen von Luftarten, zur Entwässerung des Alkohols, Äthers, und als Düngungsmittel für gewisse Bodenarten ganz besonders geeignet ist. Zu pharmaceutischen Arbeiten wird der bei der Bereitung des Ätzammoniaks bleibende kalkhaltige Rückstand verwendet, nur wird er mit Wasser ausgezogen, die Auflösung entweder mit Salzsäure gesättiget, oder einige Zeit der Luft ausgesetzt (damit der überschüssige Kalk als kohlens. Kalk sich ausscheidet), hierauf filtrirt, verdampft, und das trockne Salz in einem eisernen Geschirre oder Tiegel so lange geschmolzen, bis sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt. Hierbei zerfliesst es anfangs in dem zurückgehaltenen Wasser, und schäumt dabei stark auf, nachher wird die Masse wieder fest und schmilzt erst in der Rothglühhitze. Sobald die Masse ruhig fliesst, giesst man sie aus, pulvert sie noch warm in einem erwärmten eisernen Mörser, und bewahret das Pulver sogleich in luftdicht verschlossenen Flaschen an einem trockenen Orte auf. Das geschmolzene trockne Chlorcalcium erhitzt sich, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, sehr stark. Es absorbirt Ammoniakgas, schwillt dabei auf, und zerfällt zu Pulver, welches sich in Chlorgas entzündet, wobei Salzs., Stickgas und Salmiak gebildet werden. Bei der Verbindung von Chlorcalcium mit Wasser entsteht salzs. Kalk. *Der salzs. Kalk, Murias Calcis, Calcaria muriatica, Hydrochloras calcicus,* $\dot{C}a\text{Cl}\overline{\text{HH}}^5 = 137{,}35$, findet sich aufgelöst im Meerwasser, in den Soolquellen, und überhaupt fast immer in solchen Quellwässern, welche kein kohlens. Kali oder Natron enthalten, wird durch Zerlegung der reinen kohlensauren Kalkerde, der Kreide, der Austerschalen u. s. f. mittelst Salzsäure oder durch Auflösen und Krystallisiren des Chlorcalciums dargestellt, und schiesst nur schwer in ge-

Digitized by Google

streiften, sechsseitigen Prismen an, welche einen scharfen, sehr pikanten und bittern Geschmack haben, an der Luft schnell zerfliessen (Kalköl), in 0,25 Th. kalten Wasser mit sehr starker Kälteerregung löslich sind, beim Vermischen mit Schnee unter einer noch grösseren Erniedrigung der Temperatur flüssig werden; in Alkohol sich leicht auflösen; beim gelinden Erwärmen in den Wasserfluss, in der Glühhitze in den Feuerfluss übergehen und zu Chlorcalcium schmelzen. Die alkoholische Auflösung brennt, angezündet, mit einer gelbrothen Flamme; die wässrige Lösung liefert beim Abdampfen eine trockne, weisse, voluminöse, poröse Masse, welche so wie die (aus einer so weit concentrirten Lösung, dass ein Tropfen auf einem kalten Blech sogleich erstarrt) durch Gefrieren dargestellte Masse zur Frostmischung, in Ermanglung des krystallisirten Salzes, am geeignetsten ist. Die salzs. Kalkerde wird nur selten als Arzneimittel angewendet, dient aber als Reagens auf Kleesäure und Traubensäure. Ihre Lösung darf weder auf die Probepapiere, noch auf Ätzammoniak, noch auf Schwefelwasserstoff, noch auf blausaures Eisenkali u. s. w. eine Rückwirkung zeigen; ist sie gesättiget, so bringt sie mit einer gesättigten Lösung von kohlens. Kali zusammengegossen, das chemische Wunderwerk *(miraculum chemicum)* hervor, indem beide Flüssigkeiten sich gegenseitig zerlegen und sogleich zu einer festen Masse, durch Absorption des vorhandenen Wassers, erstarren. — Wird eine Auflösung von salzs. Kalk mit Kalkhydrat gekocht, sodann kochend heiss filtrirt und dem Erkalten überlassen, so schiesst ein *dreifach basischer salzs. Kalk* in langen, schmalen, platten und dünnen Krystallen an, welche 40 Procent Krystallwasser enthalten, durch Wasser und Alkohol in Kalkhydrat und salzs. Kalk zerfallen und nach dem Schmelzen eine starre Masse liefern, die Calciumoxyd-Calciumchlorid ist und mit dem Rückstande von der Ammoniakbereitung auch darin übereinkommt, dass sie durch Bestrahlung im Finstern leuchtend wird.

Digitized by Google

310. Die *chlorigsaure Kalkerde*, den *Chlorkalk*, das *Bleichpulver*, *Calcaria chlorosa*, *Chloretum Calcis*, *Calcaria chlorata*, $3\,\dot{C}a\ddot{C}l + \dot{C}a\ddot{C}l + \dot{H}^{1}$, meistens auch noch $+ \dot{C}a$, hat Ch. Tennant, der im Jahre 1799 zu Glasgow ein Patent darauf nahm, erfunden; sie wird wegen ihrer häufigen technischen Anwendbarkeit seit der Zeit fabriksmässig dargestellt. Zu diesem Zwecke werden Kammern von Mauerwerk aufgeführt, in welchen sich auf Gerüsten über einander stehende Breter befinden. Man bringt auf diese frisch bereitetes Kalkhydrat und leitet in die Kammer durch die Decke derselben so lange Chlorgas hinein, als der Kalk noch etwas verschluckt, oder bis sich Überschuss von Chlorgas in der Kammer zeigt. Gewöhnlich dauert diess zwei Tage. — Im Kleinen leitet man das Chlorgas durch ein weites Verbindungsrohr in einen, mit frischem, mit Wasser völlig gesättigten Kalkhydrat zum Theil gefüllten, geräumigen Cylinder oder grosse Flasche, unter öfterem Umrühren, so lange, bis die Masse einen starken Chlorgeruch verbreitet. Man erhält durch beide Operationen chlorigs. Kalk mit Chlorcalcium. Lässt man das Chlorgas unter öfterem Schütteln in Kalkmilch strömen, so erhält man diese Producte im flüssigen Zustande, die *Bleichflüssigkeit*, welche sich aber sehr bald selbst in verschlossenen Gefässen zersetzt. Wird aber Chlorgas in kochende Kalkmilch geleitet, so erhält man chlors. Kalk mit salzs. Kalk, $5\,\dot{C}a\ddot{C}l\dot{H} + \dot{C}a\ddot{C}l$. Mit der Ausmittlung dieser Verbindungen haben sich besonders Gay-Lussac, Welter, Morin, Berzelius, Liebig u. m. a. beschäftiget. Nach Ure absorbiren 28,5 Kalkhydrat 24 bis 28, und überhaupt um so mehr Chlor, je stärker der Druck, und je mehr Wasser zugegen ist. Die Güte des Chlorkalks wird gewöhnlich durch Gay-Lussac's oder Morin's Chlorometer, dessen Probeflüssigkeit eine bis zu einem bestimmten Grade gesättigte Indigoauflösung ist, bestimmt; nach Maregeau eignet sich eine salpetersaure Quecksilberoxydlösung von bestimmter Sättigung, welche mittelst etwas überschüssiger

Digitized by Google

Salzsäure zersetzt, das, dem Gewichte nach bereits bekannte, Quecksilberchlorür abgesetzt enthält, besser dazu. Duflos hat aber eine mit schwefligs. Gas gesättigte Auflösung von 1 Th. Chlorbarium in 9 Th. Wasser brauchbarer gefunden und Zenneck empfiehlt sein Myzogasometer zur Bestimmung der Wirksamkeit desselben. — Der *Chlorkalk* ist ein weisses Pulver, welches nach Chlor riecht, widerlich scharf schmeckt, an der Luft Kohlensäure anzieht, Chlor entwickelt und zerfliesst, am Lichte Oxygengas entbindet, und nach und nach ganz in salz. Kalk umgewandelt wird. Beim Erhitzen desselben wird anfangs Chlor-, dann aber auch Oxygengas entwickelt, und der anfangs gebildete chlors. Kalk wird dadurch ebenfalls in salzs. Kalk verwandelt. Der Chlorkalk löst sich bei 20° in 10 Th. Wasser, bildet die *Bleichflüssigkeit*, und lässt den überschüssigen Kalk mit Ausnahme einer kleinen Menge zurück. Der trockene und flüssige Chlorkalk wirken bleichend und überhaupt zersetzend auf viele organische Substanzen, wie Chlornatron. Diese Wirkungen werden durch die Zersetzung desselben mittelst freier Säuren beschleuniget und verstärkt. Er wird zur Zerstörung übler Gerüche organischen Ursprungs, daher bei übelriechendem Athem (Zeltchen), Fussausdünstungen, Geschwüren und bei der Section sehr widerlich riechender Leichen benutzt. Hierzu wird die Leiche gewöhnlich einige Zeit vor der Untersuchung in mit flüssigem Chlorkalk getränkte Tücher eingehüllt, und bei der Öffnung derselben die verschiedenen Höhlen mit filtrirter Bleichflüssigkeit besprengt. In den Krankensälen, Viehställen u. dgl. m. wird er nicht allein in dieser Absicht, sondern auch zur Zerstörung der Miasmen angewendet. Man lässt zu diesem Zwecke das trockne oder angefeuchtete Pulver frei an der Luft stehen, oder man übergiesst es mit Essig, mit verdünnter Schwefels., oder man vermengt es zu gleichen Theilen mit saurem schwefels. Kali (den Rückstand der Salpetersäurebereitung), und stellt es an den zu reinigenden Ort. Die Auflösung des Chlorkalks wird auch bisweilen äusserlich, wie die Labarraque'sche Flüssigkeit, zum Auswaschen ansteckender Geschwüre

Digitized by Google

angewendet. Er wird zum Entfuseln des Branntweins, zur Bereitung des chlors. Kali's u. dgl. m. gebraucht. Durch ihn hat die Schnellbleicherei einen neuen Aufschwung bekommen, und den Grad der Vollkommenheit erreicht, auf dem sie jetzt steht. In den Bergwerken ist er bereits zur Sicherung vor brennbarem Gas benutzt worden. — Der *chlorsaure Kalk, Calcaria chlorica, Chloras Calcis*, wird durch unmittelbares Zusammenmischen von Chlorsäure und Kalk rein erhalten. Er krystallisirt, zerfliesst an der Luft, schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser, schmeckt bitterlich herb, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, verpufft schwach mit brennbaren Körpern und bleicht nicht.

311. Das *Fluorcalcium*, aus 52,43 Ca + 47,57 F bestehend, findet sich im Mineralreich und in thierischen Organismen. Als Flussspath kommt es sehr häufig in Würfeln und Octaëdern krystallisirt und verschieden gefärbt vor. Durch die Kunst erhält man diese Verbindung entweder im gallertartigen oder körnigen oder flockenartigen Zustande mittelst Zusammenmischen von Kalksalzlösungen mit Lösungen von flusss. Salzen, oder mittelst Zersetzung des frisch gefällten kohlens. Kalkes, oder mittelst Fällung concentrirter Kalksalzlösungen durch Flusssäure. Es ist in Wasser unlöslich, geschmacklos, das natürliche phosphorescirt oft beim Erwärmen, Reiben oder durch Bestrahlung (Chlorophan). Es fordert zwar eine ziemlich heftige Glühhitze zum Schmelzen, befördert aber durch sein Hinzukommen die Schmelzbarkeit der meisten erdigen Fossilien, daher es auch als Schmelzmittel häufig benutzt und Fluss genannt wird. Es gibt mit kaltem Vitriolöl eine durchsichtige, fadenziehende Flüssigkeit (das Kiesels. haltende braust damit auf, und zeigt diese Erscheinung nicht), welche erst bei 40° zersetzt und dadurch undurchsichtig wird. In Flusss. ist es sehr wenig auflöslich.

Der *basisch arsenichts. Kalk* scheidet sich beim Zusammentreffen von wässriger arsenichter Säure, oder einer arsenichts. Salzlösung mit überschüssigem Kalkwasser, oder einer Kalksalzlösung, als ein weisses, sehr schwer lösliches Pulver ab, welches nur in freien

Digitized by Google

Säuren und in Ammoniak oder in Ammoniaksalzlösungen sich wieder auflöst. Der *basisch arseniksaure Kalk* ist ein ähnliches Pulver, das aber mit Ammoniak ein unlösliches Doppelsalz liefert, und kommt in der Natur als Pharmacolith in Nadeln oder haarförmigen Krystallen vor. Übrigens kann man sowol die arsenichte Säure als die Arseniksäure mit der Kalkerde, analog der phosphorichten und Phosphorsäure, in mehreren Verhältnissen verbinden.

Magnesium, Mg = 15,8352.

312. Das *Magnesium, Magnium,* auch *Talcium,* wurde als Amalgam von H. Davy dargestellt, in reinem Zustande ist es aber erst im J. 1830 von Bussy nach derselben Art aus dem Chlormagnesium reducirt worden, nach welcher Wöhler früher schon das *Alumium, Glycium* und *Yttrium* hergestellt hatte. Man findet dieses Metall ziemlich häufig in der Natur als Oxyd mit Wasser, mit Säuren und anderen Körpern. Das Magnesium wird nach Liebig am besten auf folgende Weise erhalten: Das wasserfreie Chlormagnesium (welches man aus einem Gemische von gleichen Theilen Salmiaklösung und salzs. Bittererde durch Abdampfen und Glühen der trockenen Masse in einem glühenden Platintiegel, bis aller Salmiak ausgetrieben ist und dieselbe ruhig fliesst, bereitet) wird in eine an dem einen Ende zugeschmolzene, gerade 3 bis 4 Linien weite Glasröhre, auf deren Boden 10 bis 20 erbsengrosse Kugeln von Kalium sich bereits befinden, eingetragen; das Kalium, über glühenden Kohlen geschmolzen, wird im Augenblicke des Flüssigwerdens durch Neigung der Röhre zwischen das Chlormagnesium laufen gelassen; die Reduction erfolgt sogleich unter Feuererscheinung. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gebracht, wobei sich salzsaures Kali auflöst, und das reducirte Magnesium in Form von Kügelchen zurückbleibt. — Das *Magnesium* ist silberweiss, stark glänzend, dehnbar, an der Luft beständig; durch Erhitzen in derselben leicht entzündet, verbrennt es mit grossem Glanze zu Oxyd. Es schmilzt unter einer Chlorkaliumdecke nahe beim Schmelzpuncte des Silbers. In Wasser erleidet es keine Veränderung; von Säuren wird es unter Hydro-

Digitized by Google

gengasentwicklung aufgelöst. Das Oxyd desselben heisst *Talkerde* und ist seit dem Anfange des vorigen Jahrhundertes in Verbindung mit Kohlensäure von Rom aus als Universalmedizin bekannt gemacht worden. Zehn Jahre nachher fand man, dass dieses Pulver, welches man für Kalkerde gehalten hatte, aus dem Bittersalze dargestellt wird, und 1755 bewies zuerst Black, dass es eine eigene Erde sei. Sie wurde am genauesten von Hisinger und Berzelius untersucht. Die Talkerde kommt in allen drei Naturreichen vor.

313. Das *reine Magnesiumoxyd oder die reine Magnesia, Bittererde, Talkerde, Magnesium oxydatum, Magnesia pura s. usta, s. calcinata,* $\dot{M}g = 25{,}8352 - 61{,}29\,Mg + 38{,}71\,O$, erhält man, indem man kohlens. Bittererde in einem Tiegel bis zum Entweichen aller Kohlensäure, oder bis zum Aufhören des Brausens einer herausgenommenen Probe glüht. Während des Glühens bemerkt man im Tiegel eine von der Entwicklung der Kohlens. und der Wasserdämpfe verursachte (der beim Sieden einer tropfbaren Flüssigkeit wahrnehmbaren ähnliche) Bewegung des ungemein zarten Pulvers. Die *gebrannte Bittererde* stellet ein weisses, lockeres, zart anzufühlendes Pulver dar, welches ein spec. Gew. von 2,3, keinen Geschmack und Geruch hat, und an der Luft sehr langsam Kohlensäure anzieht. Sie reagirt mit Wasser befeuchtet deutlich alkalisch, und bildet in dieser Hinsicht den Übergang von den Alkalien zu den Erden. Sie ist für sich gänzlich unschmelzbar, selbst im Brennpuncte des Brennspiegels, und macht durch ihr Hinzukommen andere schmelzbare Erdgemenge strengflüssiger. Die gebrannte Bittererde wird häufig als Arzneimittel gebraucht, besonders wichtig ist ihre Anwendung gegen Vergiftungen mit den kräftigen Mineral- und organischen Säuren. Sie kann noch kohlens. Bittererde enthalten, und wird dann mit Säuren brausen. Ist sie mit Kalk verfälscht, so liefert eine neutrale Lösung in Salzsäure mit klees. Kali klees. Kalk.

314. Mit Wasser bildet die *Talkerde,* ohne sich zu erhitzen, ein festes *Hydrat,* $\dot{M}g\dot{H} = 69{,}68\,\dot{M}g + 30{,}32\,\dot{H}$, welches

Digitized by Google

sich natürlich, in weissen, glänzenden Schuppen krystallisirt, in Serpentin von Hoboken in Nordamerika und auf den Orkney-Inseln findet, und in diesem Zustande keine Kohlensäure aus der Luft anzieht; welches durch die Kunst aus einem wässrigen Bittererdesalz durch überschüssiges Kali oder Natron gefällt und ausgesüsst, als ein weisses Pulver erscheint, das die Kohlens. aus der Luft anzieht, in Säuren leichter als reine Magnesia löslich, daher auch als Arzneimittel brauchbarer ist, und bei 100° getrocknet, eine halbdurchsichtige, zusammenhängende, weiche, sehr spröde Masse liefert, die in der Glühhitze ihr Wasser verlieret. Übrigens ist die reine Talkerde in kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem. Nach Fife werden 36,000 Th. kochenden Wassers erfordert, um 1 Th. gebrannte Bittererde aufzulösen, da sich dieser hingegen in 5142 Th. Wassers von + 15° auflösen lässt, und ein alkalisch reagirendes *Magnesiawasser* liefert. Die Bittererde neutralisirt die Säuren, hat nach den 6 feuerbeständigen Alkalien die grösste V. zu denselben, übertrifft in dieser Beziehung manchmal den Ammoniak, wiewol sie umgekehrt auch von diesem zum Theil aus ihren Lösungen niedergeschlagen wird, und bildet bitterschmeckende Salze, woher sie auch den Namen Bittererde hat. Die *Bittererdesalze* sind an der Luft theils beständig, theils zerfliesslich, sie sind in Wasser mehr löslich als unlöslich, ihre verdünnten Lösungen werden durch die feuerbeständigen wässrigen Alkalien gefällt, und der Niederschlag ist im Überschusse des Fällungsmittels nicht wieder löslich. Der reine Ammoniak verhält sich zu denselben nach der bereits angegebenen Art, und bildet mit der Bittererde gerne Doppelsalze. Der einfach kohlens. Ammoniak fällt in concentrirter Lösung, und im Überschuss alle Bittererde aus einer gesättigten Bittererdesalzlösung als kohlens. Bittererdeammoniak, welches in von kohlens. Ammoniak befreitem Wasser wieder löslich ist. Die einfach kohlens. Kali- oder Natronlösung fällt in der Kälte nur wenig kohlens. Bittererde aus einer neutralen Bittererdesalzlösung, während der andere Theil als

Digitized by Google

saures Salz gelöst bleibt, und erst bei fortgesetztem Sieden als kohlens. Bittererde mit Bittererdehydrat niederfällt. Das empfindlichste Reagens auf Bittererde ist das phosphors. Natron bei Gegenwart von Ammoniak, indem es dieselbe in Gestalt von krystallinischen, körnigen, schwer löslichen phosphors. Bittererde - Ammoniak fällt. Durch salpetersaures Kobaltoxyd werden Magnesiasalze vor dem Löthrohre roth gefärbt.

315. Mit dem *Hydrogen* und *Stickstoff* hat man das Magnesium bisher nicht verbinden können. *Die salpeters. Bittererde,* $\dot{Mg}\ddot{\dot{N}} = 27\,\dot{Mg} + 73\,\ddot{\dot{N}}$, kommt in geringer Menge in mehreren Brunnenwassern, mit salpeters. Kalk und Alaunerde in der Kalkhöhle bei Jeffersonville in Nordamerika vor, bildet sich mit dem Kalksalpeter in Bittererde haltigen Salpeterplantagen, krystallisirt mit Wasser in geschoben 4seitigen Säulen oder Nadeln von 1,736 spec. Gew., welche schnell zerfliessen, leicht schmelzen, bitter, stechend schmecken, in Wasser sich leicht, in Alkohol nicht auflösen, und nur schwach mit brennbaren Körpern verpuffen.

316. Die *kohlens. Bittererde, kohlensaure Magnesia, Magnesia carbonica, Magnesia alba, Magnesia Salis amari, Carbonas Magnesiae, Carbonas magnesicus cum Hydrate magnesico,* $(3\,\dot{Mg}\dot{C}\dot{H}) + (\dot{Mg}\dot{H}) = 231{,}2039 - 44{,}68\,\dot{Mg} + 35{,}86\,\ddot{C} + 19{,}49\,\dot{H}$, auch basisch kohlens. Magnesia, dreiviertel-kohlens. Bittererde genannt, wird sehr häufig als Arzneimittel gebraucht. Im Anfange des achtzehnten Jahrhundertes wurde unter dem Namen *Pulvis Comitis Palm,* ein, durch Eindicken der Salpetermutterlauge, Ausglühen und Auslaugen des trocknen Rückstandes zu Rom bereitetes, weisses Pulver, durch Dr. Coserle in Deutschland bekannt. Slevogt zeigte 1709, dass sich dasselbe Pulver aus der Mutterlauge des Salpeters durch Pottasche abscheiden lässt, Friedrich Hoffmann schlug im J. 1732 die Mutterlauge des Kochsalzes zur Gewinnung desselben vor; sein Vorschlag blieb aber unbenutzt, so dass bis zum J. 1755 eine sehr unreine, aus Magnesia, Kalk, und Gips

Digitized by Google

bestehende Magnesia, unter dem Namen *Magnesia Nitri*, allgemein angewendet wurde. Durch Black wurde zuerst Friedrich Hoffmann's Vorschlag die Magnesia aus der Mutterlauge des Kochsalzes und des Meerwassers *(Magnesia Muriae)* zu bereiten ausgeführt, und zugleich auch gezeigt, dass man sie aus dem Epsomersalze (englischen Salze, aus der schwefelsauren Bittererde) ebenfalls abscheiden kann; ein Verfahren, das in England mittelst besonderer Handgriffe so günstige Resultate lieferte, dass die englische Magnesia lange der in andern Ländern bereiteten vorgezogen wurde. Gegenwärtig wird sie in unseren Fabriken von stets gleicher Beschaffenheit und eben so grosser Leichtigkeit wie die in England bereitet; wozu die Versuche Buchholz's, und die Untersuchungen Berzelius nicht wenig beigetragen haben. Die kohlens. Magnesia erhält diese Vorzüge, wenn das gebrauchte Bittersalz sehr rein, die Lösung desselben sehr verdünnt ist, wenn zur Fällung das stöchiometrische Verhältniss von kohlens. Kali ebenfalls in sehr verdünnter Lösung und sehr rein angewendet wird, wenn endlich der Niederschlag sehr gut ausgesüsst und weder zu langsam noch zu schnell getrocknet wird. Vorzüglich locker soll sie ausfallen, wenn sie während des Trocknens gefroren ist. Die österr. Ph. schreibt daher vor: Ein Pfund reine schwefels. Bittererde in einem zinnernen oder silbernen Gefässe in 20 Pf. kochendem destill. Wasser aufzulösen und zu filtriren, zu gleicher Zeit aber, und auf dieselbe Art eine siedendheisse Lösung von 1 Pf. reinem einfach kohlens. Kali in 20 Pf. Wasser zu bereiten, die Auflösungen sogleich unter beständigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel zusammen zu mischen, und das Gemische durch einige Zeit (½ Stunde) zu kochen, worauf es der Ruhe und dem Erkalten überlassen, oder besser sogleich durch Leinwand colirt wird. Die auf der Leinwand zurückbleibende Masse wird mit kochendem dest. Wasser gut ausgesüsst, bei gelinder Wärme getrocknet und aufbewahrt. Eine gut bereitete Magnesia alba ist blendend weiss, leicht, locker und ganz geschmacklos. Die in Fabriken (wie die

Digitized by Google

in Böhmen aus dem Saidschützer-, Seidlitzerwasser, mittelst alkalischem Mineralwasser dargestellte und die englische) bereitete kommt gewöhnlich in länglich viereckigen Stücken vor, die sich sanft anfühlen, und sehr leicht zerreiben lassen. Sie löst sich nach Fife in kaltem Wasser mehr als in heissem auf, indem sie zur Lösung 9000 Th. siedendes, und nur 2500 Th. Wasser von + 18° T. fordert. In kohlens. Wasser ist sie leicht (in 48 Th.) löslich, und man erhält dadurch eine klare Flüssigkeit, welche *zweifach kohlensaure Magnesia* enthält, einen bittern Geschmack hat, unter dem Namen *Aqua Magnesiae s. alcalina gasosa* als Arzneimittel benutzt wird, beim Erhitzen sich trübt, beim freiwilligen Verdampfen die Hälfte Kohlens. mit dem Wasser verliert, und einfach kohlens. Magnesia in kleinen sechsseitigen Prismen mit gerade angesetzten Endflächen zurücklässt. Diese *einfach* oder *neutrale kohlens. Bittererde*, $\dot{Mg}\ddot{C}\dot{H}' = 87{,}2227 - 29{,}6\,\dot{Mg} + 31{,}5\,\ddot{C} + 38{,}9\,\dot{H}$, verliert in trockener Luft ihr Krystallwasser, wird dadurch milchweiss und undurchsichtig, erhält aber ihre Form und Kohlens., besteht sodann aus $\dot{Mg}\ddot{C}$ 53,479, oder aus 48,3 $\dot{Mg}$ + 51,7 $\ddot{C}$, und kommt mit der natürlichen kohlens. Bittererde, dem *Magnesit*, völlig überein. Die gewässerten Krystalle sind in 48 Th. Wasser, wie auch in kalten Laugen von kohlens., schwefels., salzs. und salpeters. Kali und Natron u. m. a. löslich, und schiessen beim freiwilligen Verdunsten solcher Lösungen unverändert wieder an. Werden diese Flüssigkeiten erhitzt, so fällt die kohlens. Bittererde nieder, löset sich aber beim Abkühlen derselben zum Theil oder ganz wieder auf. Bei der Glühhitze lassen alle Arten von kohlens. Bittererde die Säure und das Wasser fahren, und die reine Erde bleibt zurück.

Die officinelle kohlens. Bittererde darf weder Kurkumapapier im feuchten Zustande (kohlens. Natron oder Kali) bräunen, noch dem damit digerirten reinen destillirten Wasser einen merklichen Geschmack, noch irgend eine Reaction (auf schwefels. oder salzs. Salze) mittheilen; die unter Brausen mit verdünnter Salpeters. be-

Digitized by Google

reitete Lösung darf keinen Rückstand lassen und durch Baryt und Silberlösung nicht getrübt werden. Die Kiesels. bleibt beim Auflösen der geglühten Erde in verdünnter Salpeters. oder Schwefels. zurück. Die Kalkerde wird aus der Lösung durch klees. Kali gefällt. Die Thonerde theilt der schwefels. Lösung einen süsslichen Geschmack mit, und Kali fällt aus derselben Alaun. Das Stärkmehl gibt mit kochendem Wasser Kleister. Die Metalloxyde, wie Eisen-, Mangan- u. s. w. Oxyd, färben die Magnesia bräunlich oder röthlich, und werden in den Lösungen durch die entsprechenden Reagentien erkannt. In einer Magnesia von Köln fand Horst Selen, wahrscheinlich (nach Berzelius) aus dem Bittersalze, welches durch Rösten von Schwefelkies und Selen haltigen Talkschiefern bereitet wurde. Man unterscheidet im Handel auch eine *Magnesia alba levior* (kalt gefällt und weniger Hydrat haltend) und eine *Magnesia alba ponderosior* (heiss aus concentrirten Lösungen mit Überschuss von kohlens. Alkalien gefällt, mehr Hydrat und etwas kohlens. Natron oder Kali haltend). — Borsaure Bittererde kommt im Boracit vor.

317. Die *einfach phosphors. Bittererde*, welche als ein sparsamer Begleiter des phorphors. Kalkes in thierischen Körpern, in etwas grösserer Menge in den Samen der Getreide- und Grasarten und im Wagnerit vorkommt, wird aus Bittererde und Phosphors., oder aus essigs. Bittererde und Phosphors., oder aus schwefels. Bittererde und phosphors. Natron dargestellt, indem sie aus diesen wässrigen Gemischen nach einiger Zeit in sechsseitigen Prismen oder Nadeln anschiesst, die an der Luft verwittern, einen schwachen kühlenden Geschmack haben, im Feuer zu einem durchsichtigen Glase schmelzen, und nach Graham in kaltem Wasser mehr als im heissen löslich sind, daher beim Kochen der gesättigten Lösung sich zum Theil abscheiden. (Nach Riffault als *halb - phosphors. Bittererde).* — Wo immer phosphorsaure Bittererde mit Ammoniak oder mit einem Ammoniaksalze zusammentrifft, bildet sich ein in Wasser äusserst schwer, und in einer Lauge von phosphors. Ammoniak gar nicht auflösliches Doppelsalz von *phosphors. Bittererde - Ammoniak*, $= 11{,}05\,\dot{N}H^3 + 14{,}00\,\dot{M}g + 48{,}90\,\ddot{P} + 25{,}45\,\dot{H}$, nach Lindbergson, welches als ein weisses sandiges Pulver, oder in vierseitigen Säulen mit vier Flächen unregelmässig zuge-

Digitized by Google

spitzt erscheint, luftbeständig, geschmacklos, in Essigs. leicht löslich ist, im Feuer mit Verlust des Ammoniaks zu einem durchsichtigen Glase von pyrophosphorsaurer Bittererde schmilzt, in einigen thierischen Concretionen sich findet, einen Hauptbestandtheil gewisser Arten von Blasensteinen ausmacht, und manchmal aus faulendem Harne krystallisirt.

318. Das *Schwefelmagnesium*, $\dot{M}g = 35{,}9517 — 44{,}05$ Mg + 55,95 S, ist noch sehr wenig bekannt. Die *schwefels. Bittererde, Bittersalze, Sulfas Magnesiae, Magnesia sulfurica, Sal amarus, Sal catharticus, anglicus, Sulfas magnesicus cum Aqua, Saidschützer, Seidlitzer, Epsomer-Salz, englisches Purgirsalz*, $\dot{M}g\ddot{S}\dot{H}^7 = 154{,}6871 — 10{,}70\ \dot{M}g + 32{,}40\ \ddot{S} + 50{,}90\ \dot{H}$, wurde im J. 1695 von dem Engländer Nehemias Grew entdeckt, und aus dem Epsomerwasser durch Verdampfen desselben dargestellt; Hoyle fand es hierauf in der Mutterlauge des Meerwassers im J. 1710. In neuerer Zeit haben sich mit seiner Untersuchung besonders Henry, Gay-Lussac und Berzelius beschäftiget. Es findet sich in der Natur ausgewittert in manchen Höhlen, in den Klüften der Schweizeralpen *(Gletschersalz)*, in Bergwerksstollen, auf manchen Mauern und Gesteinen. In der grossen Kalkhöhle bei Jeffersonville in Amerika wittert es in ungeheurer Menge aus, und ersetzt sich nach dem Abkratzen in 4 — 5 Wochen wieder. In den Quecksilbergruben von Idria bildet das ausgewitterte Bittersalz unter den Namen *Halotrichon* oder *Haarsalz* einen langhärigem Pelzwerke ähnlichen Beschlag. Die aus mildem Gneus erbauten Stadtmauern von Freiberg in Sachsen blühen alle Sommer von ausgwittertem Bittersalze. Im Meerwasser kommt das Bittersalz theils schon gebildet, und theils als salzs. Bittererde vor. In mehreren Quellen Englands ausser Epsom, in vielen deutschen Salzsoolen ist es ebenfalls gefunden worden; es macht den wirksamen und vorwaltenden Bestandtheil der *Bitterwasser* aus. In diesen Quellen sind ausser dem vorherrschenden Bittersalze, schwefels. Natron, manchmal auch Gips, dann salzs. und kohlens.

Digitized by Google

Talk-, Kali und Strontianerde, kleine Antheile von Eisen, Mangan, salpeters. und phosphors. Salze und harziger Extractivstoff als feste Bestandtheile enthalten. Sie sind in der Regel klar, durchsichtig, von eigenthümlich bittersalzigem Geschmack, der besonders nach längerer Berührung mit der Luft stark hervortritt. Ihr Gehalt an kohlens. Gas und kohlens. Salzen ist meistens nur gering; von ersterem sind oft in 1 Pf. Wasser kaum einige Kubikzolle zu finden; solche Wasser werden daher durch Versendung und dergleichen weniger als andere Mineralwasser verändert. Nächst den Kochsalzquellen sind sie die an festen salinischen Bestandtheilen reichhaltigsten Mineralwasser, indem 1 Pf. Wasser nicht selten mehr als 100 Gran davon liefert. Zu Saidschütz, Seidlitz, Püllna in Böhmen, zu Epsom in England u. s. w. finden sich diese Quellen, und werden daselbst auch zur Gewinnung der kohlens. Bittererde und des Bittersalzes benutzt. Man raucht sie nämlich zu letzterem Zwecke bis zum Krystallisationspuncte ab, und lässt die abgedunstete Lauge unter beständigem Umrühren (um ein von der Mutterlauge möglichst reines Salz zu erhalten) in kleinen Krystallen anschiessen. In diesen Krystallen wird das Bittersalz noch mit Glaubersalz verunreinigt, und daher beträchtlich verwitternd, in Handel gesetzt. Das Bittersalz, welches aus der Mutterlauge der Seesalzsiedereien durch Zusatz von Schwefelsäure oder Eisenvitriol bereitet wurde, wird durch die anhängende salzs. Bittererde gewöhnlich an der Luft feucht. Da ein bedeutender Theil des im Handel vorkommenden Bittersalzes aus Schwefelkies haltendem Talkschiefer durch Rösten, durch Verwittern der gerösteten Gesteine an der Luft *(Luftsalz)*, und durch Auslaugen und Krystallisiren (wie in der Nachbarschaft von Nizza in Italien) dargestellt wird, so erhält dieses öfter schwefels. Eisen oder Kupferoxyd (auch Selens.), von welchen es durch gelindes Glühen und Aussetzen an die Luft, oder durch Kochen mit Kalk oder Magnesia, und durch Umkrystallisiren gereiniget werden kann. In Schweden bereitet man nach Bergmann's Vorschlage das Bitter-

Digitized by Google

salz aus der Mutterlauge des Alauns. — Das *reine Bittersalz* krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lauge an der Atm. in grossen vierseitigen Säulen, welche 0,53 Wasser enthalten, an der Atm. sich nicht verändern, einen widerlich bittern Geschmack haben, beim gelinden Erhitzen in den Wasserfluss übergehen, nach dem Verdampfen des Krystallwassers ein trocknes weisses Pulver, *wasserleeres Bittersalz*, $\dot{Mg}\ddot{S} = 75{,}9518 - 34\,\dot{Mg} + 66\,\ddot{S}$, darstellen, welches erst bei heftiger Glühhitze zu einem trüben Glase schmilzt, und mit wenig Wasser unter Erhitzung einen starren Klumpen bildet, der sich nur sehr langsam in Wasser löst, da im Gegentheile die Krystalle in 3 Th. kalten und nur 1,3 Th. kochenden Wasser sehr schnell sich lösen, und welches mit Kohle innig gemengt, in der Weissglühhitze zu Schwefelmagnium reducirt werden soll. In Weingeist ist das Bittersalz unlöslich. Die Bittererde wird durch alle feuerbeständigen reinen Alkalien aus der Bittersalzlösung als Hydrat, durch einfach kohlens. Kali, Natron und Lithion nur bei der Siedhitze als kohlens. Salz mit Hydrat gefällt. Die sauren kohlens. Alkalien bewirken ebenfalls nur nach anhaltendem Kochen, oder durch freiwilliges langsames Verdunsten des Gemisches einen pulverigen oder krystallinischen Niederschlag, daher kommt in manchen alkalischen Wassern auch kohlens. Bittererde gelöst vor. Ausser dem, dass das Bittersalz selbst als Purgirmittel gebraucht wird, dient es in den Apotheken zur Bereitung der kohlens. und reinen Magnesia.

Es wird nicht selten mit Glaubersalz verfälscht, indessen verwittert ein solches Salz an der Luft sehr stark, und liefert mit Kohle geglüht Schwefelnatrium. Die Untersuchungen desselben mit Ätzkalk, mit Barytwasser, mit kohlens. Kali können als Bestätigung und letzteres auch zur quantitativen Bestimmung des vorhandenen Glaubersalzes dienen. Das Bittersalz bildet gerne Doppelsalze. So schiesst aus einem Gemische von Bittersalz und Duplicatsalz zuletzt *schwefels. Bittererde-Kali* an, und ein ähnliches, in schiefen rhombischen, oft zolldicken Säulen mit abgestumpften Seiten, stumpfen Randkanten und Ecken krystallisirtes, an der Luft nicht verwittern-

Digitized by Google

des Doppelsalz kommt nach Geiger von einigen deutschen Salinen (Schönebeck) als Bittersalz im Handel vor. Künstliches Bitterwasser wird nach Döbereiner durch Lösen von 275 Gran schwefels. und 5 Gran kohlens. Bittererde in 16 Unzen kohlens. oder Selters-Wasser und schnelles Durchseihen der Flüssigkeit durch Leinwand bereitet.

319. Das *Chlormagnesium*, dessen zweckmässigste Bereitung schon angegeben wurde, und das auch durch über glühende Bittererde geleitetes Chlorgas erhalten wird, wird durch Glühhitze nicht zersetzt, aber durch Wasser, mit dem es sich stärker als Kalk erhitzt, unter allen Umständen in *salzs. Bittererde* verwandelt, welche sich auch in einigen Mineralwassern, in Salzsoolen und im Meerwasser findet, nur schwierig in schnell zerfliesslichen Nadeln krystallisirt, bitter und scharf schmeckt, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, in der Glühhitze die Salzsäure fahren, die Bittererde zurück, und sich nicht in Chlormagnium verwandeln lässt. Mit wässrigen, einfach kohlens., feuerbeständigen Alkalien bei der Siedhitze zersetzt, liefert sie die *Magnesia Muriae.* Kiesels. Bittererde kommt im Talk, Talkschiefer (daher der Name Talkerde), Chrysolith, Meerschaum, Speckstein, Aphit, Hornblende, Augit, Diallag, Paulit, Anthophyllit u. dgl. m. vor.

Schwere Metalle, Metalle der Erze.

Tellur, *Tellurium*, Te = 80,2121.

320. Dieses Metall, welches sich im Mineralreich ziemlich selten als gediegen Tellur, Schrifterz, Gelberz, Blättererz, Tellurwismuth und zwar bisher beinahe nur in Siebenbürgen und Ungarn findet, wurde vom Freiherrn v. Reichenstein im J. 1782 entdeckt, von Klaproth 1798 als eigenthümliches Metall bestätiget, und nach unserm Planeten *Tellus* benannt; von R. v. Gersdorff, dann von Wehrle und Berzelius wurde es in grösserer Menge reiner und auf einfachere Weise dargestellt, wodurch man seine Eigenschaften genauer kennen gelernt hat. Nach Berzelius wird es am zweckmässigsten aus dem von Wehrle kürzlich entdeckten Tellurwismuth von Schemnitz in Ungarn durch allmäliges Erhitzen bis zum hellen Rothglühen eines mit Öl zu einem steifen Teige an-

Digitized by Google

gemachten Gemenges von gereinigtem pulvrigen Erze mit dem doppelten Gewichte kohlens. Kali in einem gut zu verschliessenden Tiegel; durch Auswaschen der erhaltenen porösen gepulverten Masse auf einem Filter mit ausgekochtem und wieder erkalteten W.; durch Zersetzung der durchgegangenen, anfangs purpurrothen Auflösung von Tellurkalium in W. mittelst durchgeleiteter atm. Luft; und durch Destillation des gefällten mit siedendem W. gewaschenen, getrockneten und geschmolzenen Tellurs in einem ovalen Porzellangefässe, welches in ein Porzellanrohr gesetzt ist, und über das während dem Glühen beständig ein Strom Hydrogengas darübergeleitet wird, dargestellt. Das sonst schwer zu verflüchtigende Tellur lässt sich auf diese Weise leicht destilliren, und sammelt sich in dem kälteren Theile des Rohres, das kaum merklich geneigt seyn darf, so dass das Metall von der Stelle fliesst, wo es zuerst condensirt wird. Im Porzellangefässe bleibt ein kleiner Regulus, welcher aus Tellurgold besteht, und oft Tellurkupfer, Tellureisen und Tellurmangan enthält, die in die Auflösung des Tellurkalium übergehen, und gefällt werden, während das Schwefel- und Selentellur mit dem Kali gelöst bleiben. — *Das Tellur* hat eine weissgraue Farbe, metallischen Glanz, ist stark blättrig, spröde, von 6,25 spec. Gew., leitet die El. wie die übrigen Metalle, ist leicht schmelzbar, krystallisirt gern in Rhomboëdern, und ist ziemlich flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich leicht zu [a]telluriger Säure, die sich als weisser Rauch verflüchtiget; wird es auf Kohle durch die Flamme des Löthrohres oxydirt, so wird diese blau. In Salpeters. und Königswasser ist es leicht löslich. Durch die neuesten Untersuchungen desselben von Berzelius kennen wir zwei Oxydationsstufen, das Telluroxyd oder die tellurichte Säure, und die Tellursäure. — Die *tellurige Säure (Telluroxyd)*, Te = 100,2121, hat zwei isomerische Modificationen, von denen die [a]*tellurige Säure* durch Erhitzen des Metalls an der Luft entsteht, und aus einer mit Wasser gefällten und filtrirten Lösung des Tellurs in Salpeters., beim Erwärmen als eine Krystallrinde sich absetzt, leicht schmelzbar ist, und im geschmolzenen Zustande durchsichtig, dunkelgelb, nach dem Erkalten weiss und krystallinisch ist, anfangs keinen, später einen metallinischen Geschmack hat, feuchtes Lackmus erst nach langer Berührung röthet, und in Salpeters. nur sehr schwer, in kohlens. Alkalien nur bei fortgesetztem Sieden löslich ist. — Die [b]*tellurige Säure* wird als Hydrat aus dem auf trocknem oder nassen Wege bereiteten tellurigs. Kali oder Natron, durch Salpeters. gefällt, und erscheint so als ein weisser flockiger Niederschlag, welcher auf einem Filter mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, und an der Luft (jedoch nicht über 12° C. T.) getrocknet werden kann, löst sich ziemlich leicht

Digitized by Google

in W., schmeckt metallisch, röthet Lackmus schnell, löst sich leicht in Säuren, auch in Salpeters., leicht in kohlens. Alkalien unter Austreibung der Kohlens., im Ammoniak u. s. w. Sie wird bei 20° C. selbst im wasserhaltigen Zustande in die vorige umgewandelt. Die [b]tellurige Säure liefert mit Basen eigene Salze in mehreren Sättigungsstufen auf 1 M. G. Base, 1,2 und 4 M. G. Säure, die mit alkalischer Base krystallisiren. Die geschmolzenen Quadritellurite bilden alle ein durchsichtiges Glas, während die andern beim Erkalten ganz ausgezeichnet krystallisiren. Die *Tellursäure*, $\dddot{T}e = 72{,}78\,Te + 27{,}22\,O.$, bildet sich auf nassem Wege durch Königswasser, aber unvollkommen, entsteht dagegen auf trocknem Wege durch Behandlung telluriger Säure mit Salpeter, und wird am besten aus dem tellurs. Baryt, durch Digestion mit einem Viertel seines Gewichts conc. Schwefels., die zuvor mit W. verdünnt worden, als Flüssigkeit erhalten, die filtrirt und durch freiwilliges Verdunsten in platt gedrückten, sechsseitigen Prismen mit ganz stumpfer vierseitiger Zuspitzung krystallisirt wird. Sie enthält aber dann 23,5 Proc. W., welche sie bei 100° C. nicht, noch weit unter der Glühhitze nur zum Theil (⅔ oder 15,6 Proc.), ohne desshalb ihre Krystallisation und Löslichkeit in W. einzubüssen, bei noch höherer T. aber ganz verliert und dabei in ein citronengelbes, in allen Flüssigkeiten unlösliches Pulver umgewandelt wird, welches [a]*Tellurs.* ist, die mit Basen auch eigene Salze bildet, und daher von der vorigen oder [b]*Tellurs.* verschieden ist. Bei noch stärkerer Erhitzung der Tellurs. verliert sie O., und hinterlässt ein schneeweisses Pulver [b]tellurige Säure. — Mit dem H. bildet unter allen Metallen das Tellur allein eine gasförmige Säure, welche beim Auflösen von Tellurkalium in Wasser als *hydrotellurs. Kali* (eine purpurfarbige Flüssigkeit) erzeugt wird, und von dem Kali durch verdünnte Schwefels. oder Salzs. als *Tellurwasserstoffgas*, $\dot{T}e\dot{H}$ oder $\dot{H} = 98{,}476\,Te + 1{,}524\,H$, getrennt werden kann. Dieses Gas ist ungefärbt, von unangenehmen Geruch, röthet feuchtes Lackmus, verbrennt angezündet, in Berührung mit der Luft, mit bläulicher Flamme zu Wasser und telluriger Säure, bildet mit Wasser, von welchem es verschluckt wird, die *wässrige Hydrotellursäure*, welche durch atm. Luft in Wasser und metallisches Tellur zersetzt wird; mit Alkalien die *hydrotellurs. Salze* bildet, die schweren Metalle aber aus ihren Lösungen als *Tellurmetalle* mit dunkler Farbe niederschlägt. — Mit dem *Schwefel* und *Selen* verbindet sich das *Tellur* sehr leicht, und findet sich in dieser Verbindung schon in der Natur; gegen die übrigen Stoffe verhält sich dasselbe analog den entsprechenden Schwefel- und Selen-Verbindungen, so dass das Tellur, wenn es die El. nicht leiten würde, diesen beiden Stoffen angereiht werden müsste. Einige Tellurpräparate wurden

Digitized by Google

bereits als den entsprechenden Antimonpräparaten ähnliche Körper zum Arzneigebrauche vorgeschlagen.

Tantal, *Tantalum*, Ta = 115,3715.

321. Das *Tantal*, ein äusserst seltnes Metall, welches von Hatchet im Jahre 1801 in einem amerikanischen Fossile gefunden, und *Columbium* genannt ward, wurde ein Jahr später von Ekeberg in zwei schwedischen Fossilien, dem Tantalit und Yttertantalit, neuerdings entdeckt und mit diesem Namen bezeichnet, der bald allgemein angenommen wurde, nachdem im J. 1809 die Identität beider durch Wollaston nachgewiesen worden war. Es wird aus dem tantalflusss. Kali auf ähnliche Art, wie der Kiesel aus dem kieselflusss. Kali, reducirt, indem es aus seinem Oxyde sehr schwer herzustellen, und nur als eine poröse Masse mit metallischem Strich zu erhalten ist. Das Tantal erscheint nach dem Auswaschen mit Wasser und der Entfernung des flusss. Kali als ein schwarzes Pulver, welches nach dem Trocknen unter dem Polirstahle einen sehr charakteristischen Metallglanz annimmt, die El. nur sehr schwierig leitet, im Ofenfeuer noch nicht, aber nach Childern durch eine galv. Batterie zu röthlichgelben Körnern geschmolzen worden ist. Es wird von Salpeters. und Königswasser, so wie von einer reinen Kalilauge nicht angegriffen; ist überhaupt nur in der Flusssäure unter Hydrogengasentwicklung löslich, oxydirt sich aber beim Schmelzen mit reinen und kohlens. feuerbeständigen Alkalien, und entzündet sich noch unter der Glühhitze sofort zu *Tantalsäure*, $\dot{T}a = 88{,}494\ Ta + 11{,}506\ O.$, der höchsten Oxydationsstufe derselben, sehr lebhaft verbrennend. Diese ist ein weisses unschmelzbares, geruch- und geschmackloses, der [a]Kieselsäure ähnliches Pulver, welches mit Ausnahme der Flusss. auf nassem Wege weder in Säuren noch Alkalien löslich ist, aus den auf trocknem Wege bereiteten tantals. Alkalien wird sie durch Säuren als eine weisse, angequollene Masse, die der [b]Kiesels. analog sich verhält, gefällt. Durch Glühen der Tantalsäure mit Kohle erhält man das *Tantaloxyd* oder die *tantalichte Säure*, $\dot{T}a = 92{,}024\ Ta + 7{,}976\ O.$, ein braunes Pulver, welches erhitzt zu Tantals. verbrennt. Das Tantal verbrennt sowol im Schwefeldampfe als im Chlorgase mit Lebhaftigkeit zu *Schwefel-* und *Chlor-Tantal*. Die Auflösung des Tantals in Flusss. stellt nach dem Abdampfen zur Trockene das feuerbeständige *Fluor-Tantal* dar, welches durch Auflösen in Wasser zu *Tantalflusss.* sich umwandelt, und als solche mit Basen eigene Salze bildet, die, wenn sie feuerbeständig sind, im Feuer *Tantalfluormetalle* liefern.

Digitized by Google

Titan, *Titanium*, Ti = 30,3686.

322. Das *Titan* oder Menakan wurde zuerst in geringer Menge i. J. 1791 von Gregor im Menakanit entdeckt und später auch im Rutil, Anata's Oisanit, Titaneisen und Sphen gefunden. Seit einiger Zeit hat man es auch noch an mehreren Orten in Hochofenschlacken in England und Deutschland gefunden, und zwar in Gestalt äusserst harter, kupferfarbiger, fast unschmelzbarer Würfel, die man schon früher bemerkt, aber für Kupferkies gehalten hatte, und von denen Wollaston zeigte, dass sie reines Titan von 5,3 spec. Gew. sind. Auch im Glimmer, im Sande des Plattensee's, in vielen Feldspath- und Serpentinarten soll es oft in geringer Menge vorkommen. Es ist sehr schwer zu reduciren und läuft an der Luft schon bei gewöhnlicher T. an. Es scheint auch ein *Titanoxyd* zu bilden, indessen ist nur eine Oxydationsstufe genau bekannt, die *Titansäure*, Ti = 60,293 Ti + 39,707 O., eine schwache Säure, welche in reinem Zustande als weisses Pulver erscheint, geschmacklos, in Säuren unlöslich ist, beim Glühen vorübergehend gelb wird, und mit Basen auf trocknem Wege sehr leicht zersetzbare titans. Salze bildet. Mit dem *Phosphor* und *Schwefel* hat man das Titan bereits verbunden; mit dem *Chlor* liefert das *Titan* eine weisse, schwere, dem Libav'schen Geist ganz ähnliche Flüssigkeit, welche mit Ammoniak ein braunrothes Pulver Chlortitan-Ammoniak gibt, das beim Erhitzen in einer Ammoniak-Atmosphäre metallisches Titan zurücklässt. In der Flusss. ist die Titans. zu *Titanflusss.* löslich, welche beim Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz krystallinisches *Fluortitan*, oder *Titanfluorid*, liefert.

Chrom, *Chromium*, Cr = 35,1819.

323. Dieses Metall, welches seinen Namen von χρῶμα (Farbe), wegen der färbenden Eigenschaft seiner Oxyde erhalten hat, wurde von Vauquelin i. J. 1797 im sibirischen (später auch in Brasilien gefundenen) rothen Bleispathe (natürliches chroms. Bleioxyd) entdeckt. Es findet sich am häufigsten als Oxyd, mit Eisenoxydul und Oxyd verbunden, im Chromeisenstein in Frankreich, Steyermark, Böhmen, Schlesien, Schweden, in Nordamerika, auf der kleinen Insel Vache, südlich von St. Domingo, auch auf der schottländischen Insel Unst, und ausserdem noch in einigen Edelsteinen, denen es ihre Farbe gibt, z. B. im Smaragd, Spinell, böhmischen Granat, und in geringer Menge auch in den Meteorsteinen und Platinerzen. Das Chrom ist nur selten im metallischen Zustande dargestellt worden. Es ist ein weissgraues, höchst sprödes und äusserst strengflüssiges, im reinen Zustande wahrscheinlich nicht magnetisches, leicht reducirbares Metall, das sich an der Luft,

Digitized by Google

selbst beim Erhitzen, nicht verändert, ein spec. Gew. von 5,9 hat, von Salpeters. und selbst von Königswasser fast gar nicht, oder nur sehr wenig angegriffen, von Flusssäure aber unter Hydrogengasentwicklung, besonders mit Hülfe der Wärme, vollständig als Chromoxyd aufgelöst wird. Man kennt aber zwei Oxydationsstufen des Chroms. Das *Chromoxyd, grüne Chromoxyd*, früher *Chromoxydul*, $\dot{C}r = 70{,}109\,Cr + 29{,}891\,O.$, hat als *Hydrat* eine grünlichgraue Farbe, die beim starken Trocknen grün und nach dem Glühen, wobei sich eine starke Feuererscheinung zeigt, dunkelgrün wird, indem dadurch *reines, wasserfreies Oxyd* entsteht. Es löst sich als Hydrat in Säuren leicht auf, und die Auflösung hat selbst, wenn sie verdünnt ist, eine dunkel smaragdgrüne Farbe, beim durchscheinenden Kerzenlichte erscheint sie aber violett; als reines Oxyd ist es nur in Schwefelsäure mit Hülfe der Wärme auflöslich. Die *Chromoxydsalzlösungen* werden durch reine und kohlens. Alkalien gefällt, der mehr oder weniger grüne Niederschlag löst sich aber in einem Überschuss des Fällungsmittels wieder auf. Man erkennt das Chromoxyd und dessen Verbindungen sehr leicht an der schönen smaragdgrünen Farbe, welche dadurch den Glasflüssen vor dem Löthrohr mitgetheilt wird. Es wird jetzt sehr häufig als grüne Farbe, besonders in der Email- und Porzellanmalerei, angewendet. Das dunkelbraune Pulver, welches man durch mässiges Glühen des Oxydes unter Umrühren an der Luft erhält, ist entweder *Chromperoxyd* oder *chromsaures Chromoxyd*.

— Die *Chromsäure*, $\ddot{C}r = 53{,}975\,Cr + 46{,}025\,O.$, bildet sich, ausser der eben angegebenen Weise, auch wenn Chromoxyd (Chromeisenstein) mit einer Base (mit Kali) bei Zutritt der Luft geschmolzen wird, oder wenn Fluorchrom durch Wasserdämpfe zerlegt wird. Im ersteren Falle erhält man ein chroms. Salz (Kali das durch Kieselflusss. Chroms. liefert), im letzteren die reine Chroms. als eine zinnoberrothe, wollige Krystallvegetation, welche einen sauren schrumpfenden Geschmack hat, die Haut gelb färbt, an der Atm. zerfliesst, in Wasser und Alkohol löslich ist, beim Erhitzen schmilzt, und dann unter lebhafter Feuererscheinung sich in grünes Chromoxyd umwandelt. Mit der Schwefels. bildet sie eine Doppels., in kleinen rubinrothen Krystallen anschiessend, welche beim Erhitzen sehr schnell in schwefels. Chromoxyd sich umwandelt. Durch die meisten oxydirbaren Körper wird sie zu Chromoxyd desoxydirt, und dadurch leicht erkannt. Mit den Basen bildet die Chroms. die *chroms. Salze*, welche sich vorzüglich durch ihre schönen Farben auszeichnen. Die chroms. Alkalien und Erden sind, so wie viele chroms. schwere Metalloxyde, gelb, die übrigen chroms. schweren Metalloxyde haben eine

Digitized by Google

verschieden nüancirte rothe Farbe. Das einzige in der Natur vorkommende chroms. Salz ist der rothe Bleispath; die übrigen werden durch die Kunst, durch Zerlegung der chroms. Kalilösung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft gebildet. — Das *neutrale gelbe chroms. Kali, Chromas Lixiviae*, $\dot{K}\ddot{C}r = 48\ \dot{K} + 52\ \ddot{C}r$, krystallisirt in citronengelben in 2 Th. kalten und in jedem Verhältnisse heissen Wasser löslichen, und sein 40,000faches Gewicht Wasser noch gelbfärbender, bitter und unangenehm schmeckenden, in Alkohol unlöslichen rhomboidalen Prismen, deren Auflösung durch Schwefels., Salzs., Salpeters. dunkelrothgelb gefärbt wird, indem sich das folgende Salz bildet. Das *saure rothe chroms. Kali* krystallisirt in schönen, morgenrothen, durchsichtigen 10 Th. kaltes Wasser zur Lösung erfordernden Säulen oder Tafeln. Beide werden in den Farbenfabriken häufig benutzt, sind auch als Arzneimittel empfohlen und angewendet worden, und dienen als Reagentien. Ersteres ist oft bis zur Hälfte seines Gewichtes mit Salpeter verfälscht, und wird zu Brenncylindern empfohlen. — Das *Phosphorchrom* ist durch Reduction des phosphors. Chromoxydes mit Kohle, das *Schwefelchrom* durch Zersetzung des Chlorchroms mittelst Schwefel in der Glühhitze, das *Chromchlorür* durch Abdampfen einer Chromoxydlösung in Salzs. und durch Glühen des trocknen Salzes und das *Chromchlorid*, eine blutrothe sehr flüchtige Flüssigkeit, welche mit Ammoniak das Chlorchrom-Ammoniak liefert, aus welchen in der Hitze mittelst Ammoniak metallisches Chrom abgeschieden wird, dargestellt worden. — Das *Fluorchrom* wird aus einem Gemenge von chromsaurem Blei und Wasser und Kieselsäure freien Flussspath mittelst möglichst conc. Schwefels. bei gelinder Wärme als Gas ausgeschieden, das sich in einer gut erkälteten, ganz trocknen Vorlage, zu einer gelben, dampfenden Flüssigkeit concentrirt, welche durch Wasser in Chroms. und Flusss. zerlegt wird.

Vanadin, *Vanadium*, V = 85,5840.

324. Dieses Metall, welches von Sefström, Director der Bergwerksschule zu Fahlun, im J. 1830 in einer Eisensorte, die sich durch ausserordentliche Weichheit auszeichnete, entdeckt wurde, hat von Berzelius nach der scandinavischen Gottheit *Vanadios* seinen Namen erhalten. Es ist seit dem von Wöhler in einem Mineral von Zimapan in Mexico, und von Johnston zu Wanlockhead in Schottland als vanadinsaures Bleioxyd von dreierlei Art auf Gallmei gefunden worden. Aus der Vanadinsäure erhält man dasselbe durch Reduction mittelst Hydrogengas bei heller Rothglühhitze in metallischem Zustande, in welchem es mit dem

Digitized by Google

Molybdän die meiste Ähnlichkeit hat, leichter wird es aus dem Chlorvanadin-Ammoniak dargestellt. Es ist nicht völlig silberweiss, von starkem, aber nicht gleichförmigen Metallglanze, leitet die El., ist aber völlig ungeschmeidig. In der Luft und im Wasser oxydirt es sich nicht, aber beim Aufbewahren wird es allmälig weniger glänzend und erhält einen Stich ins Rothe. Von kochender Schwefels., Salzs. und Flusss. wird es nicht aufgelöst, wol aber von Salpeters. und von Königswasser, die Auflösung ist schön dunkelblau. Von Ätzkalilauge wird es selbst bei der Siedhitze nicht aufgelöst. Es zersetzt kohlens. Kali in der Glühhitze nicht, und wird weder aus sauren noch alkalischen Lösungen durch Zink metallisch gefällt. In seinen Verbindungen hat es die meiste Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Molybdäns und Chroms. Es bildet mit O. ein Suboxyd, ein Oxyd und eine Säure. Das *Suboxyd* $\dot{V} = 89{,}538\ V + 10{,}462\ O.$ ist schwarz und halbmetallglänzend, unschmelzbar an der Luft, durch Erhitzen entzündlich, verbrennt es wie Zunder zu schwarzem Oxyde, der Luft ohne Erhitzung ausgesetzt, oxydirt es sich ebenfalls und färbt sodann das Wasser grün (vanadins. Vanadinoxyd), es ist nur in Salpeters. mit blauer Farbe unter Stickstoffoxydgasentwicklung vollständig auflöslich. Das *Vanadinoxyd, die vanadinichte Säure,* $\ddot{V} = 81{,}058\ V + 18{,}942\ O.$, ist in reinem Zustande schwarz, erdig, beim Schmelzpuncte des Glases noch unschmelzbar, in Säuren schwer löslich; das Hydrat eine grauweisse, leichte, sich schwer in Wasser absetzende Masse, die beim Trocknen im luftleeren Raume ein grauweisses, an der Luft aber ein blauliches, in Säuren leichter lösliches Pulver liefert, das man auch beim Aufbewahren des trocknen Oxydes in lufthaltigen Gefässen erhält. Beim Glühen wird es höher oxydirt und grün. Mit den Säuren bildet das Vanadinoxyd die blauen *Vanadinoxydsalze,* mit den Alkalien die basischen braunen *vanadinichts. Salze.* Die *Vanadinsäure,* $\ddot{\ddot{V}} = 74{,}045 + 25{,}955\ O.$, durch Erhitzung des vanadins. Ammoniaks beim Zutritt der Luft dargestellt, erscheint als ein ziegelrothes oder rostgelbes Pulver, welches bei anfangender Rothglühhitze schmilzt und beim Erstarren, das unter Erglimmen geschieht, ein Aggregat von Krystallen liefert. Sie ist stark glänzend, hat eine rothe, ins Orange ziehende Farbe, und ist an dünnen Kanten gelb durchscheinend; sie ist nicht flüchtig, röthet feuchtes Lackmuspapier, ist in Wasser sehr schwer löslich, daher geschmacklos, in Alkohol ganz unlöslich. Sie bildet gerne *Doppels.* braunrothe Pulver, oder rothe citronengelbe, oder farblose Flüssigkeiten, die durch theilweise Desoxydation der Vanadins. an der Luft grün werden. Die Vanadinsäure wird leicht durch oxydirbare Körper, sowol auf nassem als trocknem Wege, desoxydirt, wodurch im ersteren Falle blauge-

Digitized by Google

färbte Flüssigkeiten erhalten werden. Vor dem Löthrohre gibt die Vanadins. mit Borax und Phosphorsalz eine schöngrüne Perle. Mit den Basen bildet die Vanadins. die *vanadins. Salze*, welche fast sämmtlich in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich, und gewöhnlich gelb gefärbt sind, die sauren sind immer oranienroth oder gelb, die neutralen bisweilen farblos, bisweilen stark gelb, werden beim Vermischen mit einer Säure roth. Das vanadins. Vanadinoxyd ist bald purpurfarben, bald grün, bald oraniengelb (nach dem verschiedenen quantitativen Verhältnisse der Säure zum Oxyde, und umgekehrt), und wird theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trocknem und nassem Wege gebildet. Das Vanadin bildet mit dem Chlor ein flüssiges und flüchtiges *Vanadinchlorid*, das eine hellgelbe Farbe hat, in Wasser als eine gelbliche Flüssigkeit sich auflöst, die bald unter Chlorentwicklung grün und blau wird, mit Ammoniak eine weisse Salzmasse gibt, die in der Hitze durch Ammoniak zersetzt wird, und metallisches Vanadin zurücklässt. Die übrigen Verbindungen sind von geringer Wichtigkeit.

Molybdän, *Molybdaenum*, Mo=59,8525.

325. Das *Molybdän*, welches bisher bloss im Wasserblei und als molybdänsaures Blei in dem Kärnthner gelben Bleispathe gefunden worden ist, wurde im Jahre 1778 von Scheele aus ersterem als Säure ausgeschieden, und aus dieser von Hielm i. J. 1782 als Metall dargestellt. Nach Berzelius reducirt sich dasselbe ziemlich leicht, wenn man geschmolzene Molybdänsäure im Kohlentiegel vor dem Gebläse erhitzt. Es wird im geschmolzenen Zustande, wiewol selten, als ein silberweisses, sehr glänzendes, unter dem Hammer etwas dehnbares Metallkorn erhalten, häufiger bekommt man es aber als graues metallisches Pulver, das beim Drücken Politur annimmt, und sehr schwer schmelzbar ist. Es hat ein spec. Gew. zwischen 7,5 und 8,6. An der Luft oxydirt es sich nur beim Glühen zu Oxyd, bei länger fortgesetzter Hitze zu molybdäns. Oxyd, und endlich zu Molybdäns.; Salzs., verdünnte Schwefels. und selbst Flusss. lösen das Molybdän nicht auf; von conc. Schwefels. wird es unter Entwicklung von schwefelichter Säure in eine braune Masse verwandelt. Salpeters. und Königswasser lösen es aber leicht als Molybdänsäure auf, wenn eine hinreichende Menge Säure vorhanden war; wird weniger Salpeters. angewandt, so erhält man nur salpeters. Molybdänoxyd. Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen, von denen die zwei niedrigern Salzbasen sind, die höhere aber eine Säure darstellt, die jedoch gegen stärkere Säuren sich basisch verhält. — Das *Molybdänoxydul*, Mo=85,684 Mo+

Digitized by Google

14,316 O., ist, wenn es aus einer Auflösung eines molybdäns. Alkali's, die durch Salzs. gesäuert und mit Zink behandelt worden ist, vermittelst überschüssigem Ammoniak gefällt worden ist, als Hydrat schwarz, verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Molybdäns., muss also im luftleeren Raum getrocknet werden, wird von Salzs. leicht aufgelöst, und liefert damit eine sehr dunkelschwarze, bei starker Verdünnung braune Auflösung, die mit Ammoniak gesättiget, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen gelbbraunen Niederschlag liefert, der sich in einem Überschuss des Fällungsmittels vollständig auflöst, wenn kein Zinkoxyd in der Auflösung vorhanden war; vor dem Löthrohr ertheilt es dem Phosphorsalz eine grüne, dem Borax eine braunrothe Farbe. Das Molybdänoxydul liefert mit flüchtigen oder im Feuer zersetzbaren Säuren in der Glühhitze in Molybdänsäure sich umwandelnde Salze; übrigens haben alle *Molybdänoxydulsalze* eine mehr oder weniger dunkelbraunrothe Farbe. Das *Molybdänoxyd*, Mo = 74,954 Mo + 250,046 O., erhält man auf trocknem Wege, wenn man ein molybdäns. Alkali mit salzs. Ammoniak erhitzt und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, als ein braunschwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. Sein Hydrat ist frisch gefällt, voluminös braun oder rostgelb, löst sich zum Theil in reinem Wasser zu einer bräunlichen, das Lackmuspapier röthenden Flüssigkeit, wird an der Luft durch Oxydation grün oder blau, und färbt sodann das Wasser grün, liefert mit Säuren braune *Molybdänoxydsalzlösungen*, und mit kohlens. Alkalien hellbraune Niederschläge und Lösungen, welche an der Luft nach und nach in molybdäns. Alkalien verwandelt werden. Die *Molybdäns.* Mo = 66,612 Mo + 33,388 O., wird aus den vorigen Oxydationsstufen durch fortgesetztes Erhitzen oder Behandeln des Molybdäns mit hinreichender Salpetersäure dargestellt, und erscheint als eine weisse Masse oder in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, ist leicht zu einer gelben Flüssigkeit schmelzbar, beim Zutritte der Luft auch leicht sublimirbar, und bildet dann entweder eine blassgelbe krystallinische Masse, oder lange glänzende Nadeln und Schuppen. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich, röthet feuchtes Lackmuspapier, und bildet vor dem Schmelzen mit Säuren lösliche Doppels., mit Alkalien auf trocknem und nassem Wege lösliche *molybdäns. Salze*, die meist farblos oder gelb sind, durch salzs. Zinnoxydul grünlichblau (molybdäns. Molybdänoxyd) gefällt, und beim Kochen mit Molybdän, Molybdänoxydul oder Oxyd und Zusatz von Salzs. schön dunkelblau gefärbt werden. — Mit dem *Phosphor*, mit dem *Schwefel*, dem *Chlor*, *Jod*, *Fluor* ist das *Molybdän* in festen Verbindungen dargestellt worden, die aber keine Anwendung haben.

Digitized by Google

Wolfram, *Wolframium*, W = 118,3200.

326. Das *Wolfram* findet sich in kleiner Menge oxydirt, und mit Kalk verbunden im Tungstein, daher auch Tungsteinmetall genannt, und etwas häufiger mit Eisen und Mangan verbunden im Wolfram. Scheele und Bergmann haben es als unreine Säure in dem Tungstein zuerst im J. 1781 entdeckt, daher Scheel, Scheelium genannt. Die Brüder d'Elhuyart stellten daraus im J. 1786 das Metall dar. Es wird durch heftiges Glühen des wolframs. Ammoniaks in einem Kohlentiegel reducirt, ist stahlgrau, sehr hart, spröde und zugleich eines der schwersten Metalle, denn sein spec. Gew. ist 17,63 — 17,6, äusserst schwer schmelzbar, daher nur sehr selten als glänzendes Metallkorn zu erhalten. Durch die Luft wird es nicht verändert, aber beim Glühen an derselben oxydirt es sich zu Wolframs., besonders im pulverförmigen Zustande, in welchem es beinahe wie Zunder verbrennt. Man kennt sein Verhalten zu Säuren noch nicht. Das *Wolframoxyd*, $\dot{W} = 85{,}541\,W + 14{,}459\,O.$, wird auf trocknem Wege erhalten, wenn man wolframsaure Alkalien mit Salmiak erhitzt und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, es ist schwarz, bisweilen von dem anhängenden Alkali gelblich, oxydirt beim starken Glühen an der Luft zur Säure, und scheint sich mit Säuren nicht zu verbinden. Vor dem Löthrohr erhält das Phosphorsalz durch dasselbe eine schön blaue, der Borax eine gelbe oder rothe Farbe.

Die *Wolframsäure*, $\ddot{W} = 79{,}773\,W + 20{,}227\,O.$, erhält man durch Erhitzung des Metalles oder Wolframoxydes, an der Luft als ein gelbliches, in der Hitze citronengelbes oder grünliches unschmelzbares Pulver, welches in Wasser unlöslich und geschmacklos ist, befeuchtetes Lackmuspapier kaum röthet, von Säuren nicht aufgelöst wird, aber mit Alkalien lösliche wolframsaure Salze liefert, aus deren Lösungen viele Säuren die Wolframs. fällen. Die wolframs. Erden und Metalloxyde sind grösstentheils unlöslich, daher werden die löslichen wolframs. Alkalien durch diese Oxyde und ihre Salze gefällt. Eine gesättigte wolframsaure Alkalilösung wird durch einen blanken Zinkstab schön blau gefärbt. Vor dem Löthrohr verhält sich die Wolframs. und ihre Verbindungen wie das Oxyd. Mit dem *Phosphor*, dem *Schwefel*, *Chlor* und *Fluor* hat man das *Wolfram* bereits verbunden, die übrigen Verbindungen desselben sind aber noch wenig bekannt.

Antimon, Spiessglanz, *Antimonium Stibium*, Sb = 80,6452.

327. Das *Antimon*, *Regulus Antimonii*, wurde zuerst im fünfzehnten Jahrhunderte durch Basilius Valenti-

Digitized by Google

nus bekannt, der seine Darstellung in dem *Currus triumphalis Antimonii* beschrieben hat, die Erze desselben waren aber schon den Alten, und der Name Antimonium schon im achten Jahrhunderte bekannt. Es wurde besonders von Alchemisten des sechzehnten Jahrhundertes auf die verschiedenste Weise bearbeitet, um daraus Gold herzustellen, für dessen „Mutter" sie das Antimon ansahen. Durch sorgfältige und erfolgreiche Untersuchungen seiner Verbindungen haben sich von unsern Zeitgenossen besonders Thenard, Proust, Berzelius und H. Rose ausgezeichnet. Es kommt fast in allen Ländern vor, und findet sich bisweilen im gediegenen Zustande (meistens mit etwas Arsen, selten mit Silber), bisweilen oxydirt, als Weissspiessglanzerz und Spiessglanzocher, am häufigsten aber geschwefelt, als Grauspiessglanzerz seltner, wie zu Malaczka in Ungarn, als Rothspiessglanzerz. Das metallische Spiessglanz, der Spiessglanzkönig, wird immer aus dem rohen oder Schwefelspiessglanze und zwar, entweder durch Entziehung des Schwefels mittelst anderer Metalle, wie mit Eisen, Zinn, Silber u. dgl., daher *Regulus Antimonii martialis, jovialis, lunalis* u. dergl., oder durch vorläufige Oxydation des Schwefels und des Spiessglanzes und Reduction des gebildeten Antimonoxydes mit Kohle oder kohlenhaltigen Körpern (wie mit Weinstein, daher *Regulus Antimonii vegetabilis)* bereitet. Im Grossen wird der Schwefelspiessglanz gewöhnlich mit der Hälfte Kohle gemengt, in zweckmässigen Röstvorrichtungen so lange bei gelinder Hitze geröstet, als noch der Geruch von schwefliger Säure bemerkt wird. Die erhaltene graue, noch etwas Schwefelantimon enthaltende Spiessglanzasche wird nun zwischen Kohlen in dem Schachte eines zweckmässig vorgerichteten Windofens niedergeschmolzen, worauf man den Spiessglanzkönig mit einer Schicht von Schwefelspiessglanz bedeckt bekommt. Oder es werden in einem bereits weissglühenden Tiegel eine gewisse Menge Abfälle von metallischem Schmiedeisen (auch Roheisengranalien), oder eine bestimmte Quantität kleiner Nägel geworfen, und wenn

Digitized by Google

auch diese weissglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und erhält die Masse einige Zeit im Flusse, worauf sie nach dem Ausgiessen und Erkalten unter einer Decke von Schwefeleisen metallisches Antimon liefert, das durch Umschmelzen mit einer hinreichenden Menge rohen Spiessglanzes, oder besser Spiessglanzasche von seinem Eisengehalte (durch Schwefelung oder Oxydation desselben) befreit werden kann; oder man setzt der fliessenden Masse gleich ½ Th. trockenen Salpeter allmälig zu, wobei sie verpufft. Nach Berzelius ist das folgende Verfahren das zweckmässigste: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und 1½ Th. Salpeter werden fein gerieben und sehr genau gemischt. Die Masse wird dann nur in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel hineingeworfen, und nach beendigter Verpuffung lässt man sie vollständig schmelzen. Je schneller diess geschieht, um so weniger Antimon geht verloren. Man kann nachher die geschmolzene Masse ausgiessen, wobei das Salz auf einer steinernen Platte ausgeschlagen und das geschmolzene Metall, welches am Boden des Tiegels liegt, in einen Giesspuckel gegossen wird; oder man lässt im Kleinen alles im Tiegel erkalten und zerschlägt diesen nachher. Der Kohlenstoff, der Weinst. und der Schwefel des rohen Spiessglanzes werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das Antimon ausgeschieden wird, und die geschmolzene Salzmasse zu Boden sinkt. Diese Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefels. und kohlens. Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon aufgelöst ist. Man erhält etwa nur den vierten Theil des angewandten Schwefelspiessglanzes, obgleich in diesem das Metall in dem Verhältniss von 4 : 11 mit dem Schwefel verbunden war. Aber auch dieser König ist Eisen, Schwefel und zuweilen auch etwas Arsen haltig, und muss fein gepulvert durch Umschmelzen mit der Hälfte oder, wenn er sehr unrein ist, mit dem gleichen Gewichte Antimonoxyd gereiniget werden. Die genannten Stoffe gehen hierbei als Oxyde

Digitized by Google

in die Schlacken, während der sich am Boden des Tiegels sammelnde Regulus rein wird.

Die meisten Antimonerze führen, wie Serullas gezeigt hat, eine nicht unbeträchtliche Menge (1½ bis 2 Procent) Arsen mit sich, welches bei dem metallischen Antimon zurückbleibt, und auch die daraus zu bereitenden pharmaceutischen Präparate, den krystallisirten Brechweinstein und die destillirte Spiessglanzbutter selbst nicht ausgenommen (Elsner), übergeht. Nach Liebig ist der mit Weinstein und Salpeter bereitete Spiessglanzkönig vollkommen arsenfrei. Um aber dessen ganz sicher zu seyn, soll man fein gepulvertes Schwefelantimon in concentrirter Salzsäure auflösen, und die mit einigen Tropfen Salpeters. versetzte klare Auflösung mit Wasser fällen, indem in dem niederfallenden Algarothpulver nach gehörigem Auswaschen auch nicht die geringste Spur von Arsen enthalten ist, welches daher zur Darstellung eines ganz reinen Königs der geeignetste Körper ist. Zur Entdeckung des Arsens wird das reine oder Schwefel-Antimon mit 3 Th. Salpeter verpufft, oder durch Kochen mit Salpeters. in Arseniksäure verwandelt, welche in ihren Lösungen sodann durch die bereits bekannten Reagentien aufgefunden wird. Die andern Metalle bleiben bei der Verpuffung mit 3 Th. Salpeter im Rückstande, welcher vom Eisen eine gelbe, vom Mangan eine grüne Farbe erhält, durch Blei zwar seine weisse Farbe für sich nicht verliert, aber beim Übergiessen mit wässriger Hydrothions. eine schwarze Farbe annimmt. Wird aber das Antimon mit verdünnter Salpeters. oxydirt, und die ungefärbte Flüssigkeit von dem gebildeten unauflöslichen Antimonoxyde abgegossen, so wird sie beim Vermischen mit eisenblaus. Kali, mit Galläpfeltinctur, mit schwefels. Natron u. s. w. ihren Eisen-, Blei- u. d. m. Gehalt zu erkennen geben.

328. Das *reine Antimon* hat eine silberweisse Farbe (das im Handel vorkommende ist mehr bläulichweiss), starken Glanz, strahlig blättrige Textur, feinblättrigen oder körnigen Bruch (das käufliche ist oft grossblättrig, so dass die Blätter beinahe Durchgänge sind), krystallisirt leicht in Würfeln, deren primitive Form nach Hauy octaëdrisch ist, und bildet beim Erstarren in dem Giesspuckel auf der Basis des Kegels einen Stern mit Strahlen, die von der Achse ausgehen *(Regulus Antimonii stellatus)*. Es hat ein spec. Gew. 6,702 — 6,86, und nur eine unbeträchtliche Härte, ist aber spröde und leicht zu pulvern. An der Luft verändert

Digitized by Google

es sich nicht. Es schmilzt leicht und ist beim Ausschluss der Luft wenig oder nur erst in der Weissglühhitze flüchtig. Wird es beim Zutritte der Luft erhitzt, so kommt es ins Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt unter Ausstossung eines dicken weissen Rauches, der sich auf den kalten ihn umgebenden Körpern, und auf ihm selbst (beim Aufhören der äussern Erhitzung) oft als weisse glänzende Krystalle condensirt und absetzt, die ehedem *Flores Antimonii argentei* oder *Nix Antimonii* genannt wurden, und die nach dem Grade der Hitze und des Luftzutrittes bald Antimonoxyd bald antimonichte Säure sind. Man kann das Antimon unter fortgesetzter Erhitzung beim Zutritte der Luft ganz und vollständig verflüchtigen. Durch Salpeters. wird das Antimon leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, da alle drei Oxydationsstufen des Antimons in derselben unlöslich sind. Von Salzs. wird es selbst beim Erhitzen kaum angegriffen, obgleich das Schwefelantimon darin löslich ist. Sein bestes Lösungsmittel ist Königswasser, worin es sich als Antimonoxyd und zum Theil als antimonichte Säure ganz auflöst. Diese Lösung setzt beim Erkalten manchmal feine Krystalle von Chlorblei ab, und lässt mit Ammoniak übersättiget beim Zusatz von überschüssigem Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht selten einen schwarzen Bodensatz zurück, welcher Schwefeleisen, Schwefelblei oder ein anderes, das metallische Antimon verunreinigendes, Metall ist. Das reine Antimon wird zur Darstellung einiger Antimonverbindungen gebraucht. Die 8—10 Gr. schweren Antimonkugeln, *Pilulae Antimonii aeternae*, und die aus Antimon mit etwas Zinn bereiteten Brechbecher, *Pocula emetica*, sind mit Recht ausser Gebrauch gesetzt. — Das Antimon bildet mit O. ein Oxyd und zwei Säuren. Die grauen Flocken, welche sich bei Entladung der el. Säule, wenn Antimon als positiver Leiter dient, abscheiden, und in Salzs. mit Zurücklassung von metallischem Antimon löslich sind, sind nach Berzelius ein *Suboxyd* desselben.

329. Das *Antimonoxyd*, $\dot{S}b$ 191,2904 — 84,32 Sb + 15,68 O., soll im unreinen Zustande *als Spiessglanzasche* schon

von Pedacius Dioskorides durch Rösten des Schwefelspiessglanzes dargestellt worden seyn; indessen ist diese zuerst von Aetius im sechsten Jahrhunderte bestimmt angeführt, und ihre Darstellungsweise erst im achten Jahrh. von Geber genau beschrieben worden. Als *Spiessglanzglas (Vitrum Antimonii)* scheint es zuerst von Basilius Valentinus dargestellt worden zu seyn, als *Spiessglanzsafran, Metallsafran* soll es aber nicht von diesem, sondern von Ruland dem ältern (daher *Crocus metallorum Rulandi)* erfunden worden seyn. Als *Algarothpulver*, welches lange (bis 1800) für reines Antimonoxyd gehalten ward, wurde von Algarothi und Paracelsus entdeckt, Proust lehrte aber 1802 daraus das reine Oxyd bereiten. Im J. 1809 zeigte Buchholz, dass man durch Auslaugen salpeters. Antimonoxydes mit Wasser das letztere von der Salpeters. trennen kann. Die wahre Zusammensetzung desselben und der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons überhaupt lehrte Berzelius im J. 1811. Das Antimonoxyd kommt in der Natur als Antimonblüthe in weissen, diamantglänzenden, geraden rhombischen und sechsseitigen Säulen krystallisirt vor, und wird in glänzenden Nadeln, als *Spiessglanzblumen* beim Verbrennen des Antimons an der Luft künstlich erzeugt. Es wird aber auch gebildet, wenn Schwefelspiessglanz beim Zutritte der Luft geröstet wird; auch wenn die dadurch entstandene antimonige Säure *(Spiessglanzasche)* durch Schmelzen für sich zu *Vitrum Antimonii* (zu unreinem Antimonoxyd), oder durch Schmelzen mit einer gewissen Menge Schwefelantimon zu reinerem Oxyd desoxydirt wird; oder wenn Schwefelantimon nur mit so viel Salpeter (gleiche Theile) verpufft wird, dass das O. der vorhandenen Salpeters. nur zur Bildung dieser Oxydationsstufe hinreicht, die man sodann durch wiederholtes Auskochen mit Wasser etwas zu reinigen sucht *(Oxydum Antimonii fuscum, Crocus metallorum)*. Rein erhält man es, wenn das Algarothpulver (basische salzsaure Antimonoxyd) mit kohlens. Kali digerirt, gewaschen und getrocknet wird; oder wenn 4 Th. *Antimonium diaphoreticum* mit 3 Th. metallischem An-

Digitized by Google

timon innig gemengt, fest in einen Tiegel gepackt, und eine halbe Stunde bei lebhaftem Feuer geschmolzen werden. Das durch Vertheilung des O. entstandene Antimonoxyd wird von dem überschüssigen Metalle, welches den untern Raum des Tiegels einnimmt, getrennt, gewaschen und getrocknet. Wird reines Antimon mit conc. Salpeters., die vorher mit dem vierfachen Gewichte dest. W. verdünnt worden ist, bei 70 — 80° C. behandelt, und das dadurch erhaltene basische Oxydsalz mit dest. Wasser ausgewaschen, dann mit einer sehr verdünnten kohlens. Natronlösung ausgekocht, der nun nicht mehr sauer reagirende Bodensatz mit dest. Wasser neuerdings ausgewaschen und getrocknet, so erhält man ebenfalls reines Antimonoxyd. — Dasselbe ist ein graulich oder gelblichweisses Pulver, geruch- und geschmacklos, wirkt aber stark brechenerregend, ist luftbeständig, schmilzt in der Rothglühhitze zu einer gelblichen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten zu einer perlgrauen krystallinischen asbestartigen Masse, ist beim heftigen Glühen flüchtig, condensirt sich aber an kälteren Körpern in weissen glänzenden Nadeln *(Flores Antimonii argentei)*. In Wasser ist es unlöslich. In Berührung mit der Luft an einer Kante schnell erhitzt, entzündet es sich, und verbrennt wie Torf zu antimoniger Säure; vor dem Löthrohre wird es auf Kohle leicht zu Metall reducirt. In Salzs. ist es leicht löslich und bildet auch mit andern Säuren *Antimonoxydsalze*, welche brechenerregend, farblos oder blassgelb, in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind. Die löslichen zerfallen durch viel Wasser in saure lösliche und basische schwer oder unlösliche, welche zu Boden fallen, und nur bei grossem Überschusse von Wasser zum Theil aufgelöst werden; durch Schwefelwasserstoffgas werden sie orange gefärbt und gefällt, der rothbraune Niederschlag ist in mit Ammoniak übersättigtem Schwefelwasserstoff-Ammoniak völlig auflöslich. Durch Eisen, Zink, Kadmium wird das Antimon metallisch herausgefällt; das eisenblausaure Kali bewirkt keinen Niederschlag, wenn beide Lösungen im conc. Zustande zusammengemischt werden. Gegen

Digitized by Google

die Alkalien verhält sich das Oxyd wie eine schwache Säure. Übergiesst man Algarothpulver mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxydes aufgelöst, aber der grössere Theil verliert in wenig Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit, und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwer lösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen bringen Natron und Ammoniak hervor. Das *Spiessglanzglas* ist eine braunrothe, glasglänzende und klingende Masse, ohne Geruch und Geschmack; unlöslich in Wasser; in Salzsäure unter Hydrothiongas-Entwicklung löslich; das Antimonoxyd ist in demselben mit einem verschiedentlich grossen Verhältniss von Schwefelantimon vermischt und häufig auch arsenhaltig. Der *Spiessglanzsafran* ist ein braunes, geruch- und geschmackloses Pulver, luftbeständig und unlöslich in Wasser. Mit Salzsäure entwickelt er Schwefelwasserstoffgas und besteht nach Berzelius und H. Rose aus 1 M. G. Antimonoxyd mit 2 M. G. Schwefelantimon und mit veränderlichen Mengen von Antimonoxyd-Kali. Das Antimonoxyd ist weder in reinem Zustande, noch als Spiessglanzglas und Metallsafran zum medizinischen Gebrauche geeignet; einige Antimonoxydsalze werden aber als Arzneimittel benutzt und zu ihrer Darstellung dient sodann gewöhnlich der Metallsafran.

330. Die *antimonichte Säure,* $\ddot{S}b = 201{,}2904 - 80{,}13\,Sb + 19{,}87\,O.$, wird gebildet beim anhaltenden Glühen eines durch Verpuffen von 1 Th. Antimon mit 2¼ Th. Salpeter, oder von 1 Th. Schwefelantimon mit 2¼ Th. Salpeter (also bei der Darstellung des *Antimonium diaphoreticum)* erhaltenen Gemisches, oder beim Glühen der reinen Antimons., beim Verbrennen des Antimonoxydes, oder beim anhaltenden Rösten des Schwefelantimon unter Luftzutritt (als Spiessglanzasche, *Cinis Antimonii,* mit Schwefelantimon). — Die *antimonichte Säure durch Glühen der Antimons.* dargestellt, ist ein schneeweisses Pulver, nimmt in der Hitze eine gelbe Farbe an, ist aber unschmelzbar, nicht flüchtig und weit schwieriger reducirbar als das Antimonoxyd, röthet Lackmuspapier nicht, und ist in Wasser und Säuren unlöslich. Wird sie aber *aus ihrer* auf trocknem Wege bereiteten, und in Wasser *gelösten Verbindung*

Digitized by Google

mit Kali, durch eine Säure *gefällt*, so röthet sie Lackmus, ist in conc. Salzs. löslich, setzt sich aber bei der Verdünnung der Lösung sogleich wieder ab, in Salpeters. ist sie aber auch dann gar nicht, und in conc. Schwefels. nur wenig löslich. Die antimonichte Säure bildet mit den Alkalien auf trocknem und nassem Wege *antimonichts. Salze*, welche farblos sind, durch Säuren zersetzt werden, und dabei einen Niederschlag geben, der sich in dem Überschusse der Säure nicht merklich löst, durch Schwefelwasserstoff pomeranzengelb gefärbt, und durch Digestion mit Eisen und Salzs. in ein schwarzes Pulver (metallisches Antimon) umgewandelt wird. — Die *Antimonsäure*, $\ddot{S}b = 211{,}2904 - 76{,}54$ Sb + 23,66 O., bildet sich beim Verpuffen von Antimon oder Schwefelantimon mit überschüssigem Salpeter, und wird rein erhalten, wenn Antimon in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne abgedampft, die trockne Masse mit conc. Salpeters. versetzt, und bei einer T., die nicht bis zum Glühen steigen darf, so lange erhitzt wird, bis alle Salpeters. verdampft ist. Sie stellt sodann rein ein *blassgelbes* (mit Salpeters. noch verunreinigt, ein dunkelgelbes) *Pulver* dar, welches in Wasser unlöslich, geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Lackmus und unlöslich in Säuren ist. Sie wird auf nassem Wege mit Hülfe der Siedhitze von reinen Alkalien aufgelöst, mit den kohlens. Alkalien verbindet sie sich unter Ausscheidung von Kohlens. bloss auf trocknem Wege zu *antimons. Salzen*. Säuren schlagen aus den Lösungen derselben die Antimonsäure als ein *weisses Pulver* nieder, welches Lackmus röthet, und ohne Wärmeanwendung sowol von der Salzs., als von Ätzkalien aufgelöst wird. Die Lösung in Salzs. wird bei Verdünnung mit wenig Wasser getrübt und gefällt, bei Gegenwart von vielem Wasser bleibt sie klar. Diese Antimonsäure wird in die andere bei gelinder Hitze umgewandelt und dadurch citronengelb, wird aber die Hitze bis zum Glühen gesteigert, so wird die Antimonsäure zu antimonichter Säure desoxydirt. Die antimonichte Säure und Antimonsäure werden nur in folgenden Verbindungen, und da nur selten, als Arzneimittel benutzt. Ein, in England noch gegenwärtig benutztes Präparat ist das Dr. *James-Pulver, Pulvis antimonialis, Pharm. Lond.*, welches lange als Arcanum verkauft wurde. Man erhält es, wenn man ein Gemenge von 1 Th. gepulverten Schwefelantimon mit 2 Th. geraspeltem Hirschhorn in einen glühenden Tiegel wirft, und so lange umrührt, bis keine Dämpfe (Antimonoxyd, schwefelige Säure, und wenn der Tiegel bedeckt war, auch Kohlensulfiddampf) mehr erscheinen und die Masse grau ist, worauf sie nach dem Erkalten zu Pulver zerrieben, in einem verschlossenen Tiegel noch durch 2 Stunden roth geglüht wird. Es ist ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk und Spiessglanzasche.

Digitized by Google

— Werden 2¼ Gewichttheile Salpeter mit 1 Theil rohen Spiessglanz nach und nach in einen glühenden Tiegel eingetragen, so verpufft und verbrennt das Gemenge lebhaft unter Bildung weisser Dämpfe (Antimonoxyd schweflige Säure), und wird sie hierauf noch ungefähr ½ Stunde lang im Glühen erhalten, so erhält man ein Gemenge von antimonigs. und antimons. Kali, schwefels., salpetrigs. und etwas freiem Kali, mit einigen, die (sonst weisse) Masse gewöhnlich färbenden Metalloxyden, und meistens auch mit arseniksaurem Kali. Die Theorie dieser Oxygenationen des Antimons, des Schwefels und der dem Schwefel-Antimon beigemischt gewesenen Metalle von der einen, und der Desoxydation des Salpeters von der andern Seite ist bekannt. Den höheren Grad der Oxygenation des Antimons erklärt der im Überschusse angewandte Salpeter und die Bildung der antimonichten Säure, das anhaltende Glühen nach dem Verpuffen; die entweichenden weissen Dämpfe entstehen aber durch die allmälige Oxydation der genannten Stoffe. Diese Masse wurde nun ehemals unter dem Namen *unausgesüsstes schweisstreibendes Spiessglanz (Antimonium diaphoreticum non ablutum)*, zum Theil selbst als Arzneimittel gebraucht, grösstentheils aber zur Bereitung der folgenden verwendet. Wird nämlich dieselbe gepulvert, so lange mit heissem W. ausgelaugt, bis dieses durch das Aufhören seiner Wirkung auf salpeters. Barytlösung die gänzliche Entfernung der Schwefels. anzeigt, so erhält man nach dem Trocknen des Rückstandes ein feines, weisses, geschmackloses, nicht brechenerregendes Pulver, das *ausgesüsste schweisstreibende Spiessglanz (Antimonium diaphoreticum ablutum)*, ein Gemenge von saurem antimonichts. und antimonsaurem Kali. Die Absüsswasser nehmen das schwefels., salpeters., salpetrigs. und das freie Kali, ferner etwas antimonigs. und antimons., und nicht selten nebst allen diesen noch das arseniksaure Kali auf. Sie wurden entweder zur Bereitung der *Materia perlata Kerkringii* verwendet, indem man die Fällung der beiden Säuren des Antimons durch Trennung von dem Kali mittelst Essigsäure bewirkte, oder es wurde durch Krystallisation derselben der *Spiessglanzsalpeter* bereitet, oder sie wurden sogleich zur Trockenheit abgeraucht, und das trockene Salzgemenge unter dem Namen *eingedickter Spiessglanzsalpeter (Nitrum stibiatum inspissatum)* benutzt. Durch Verpuffen, sodann länger fortgesetztes (½ St.) Glühen eines Gemenges von 1 Th. metallischem Antimon und 2¼ Th. Salpeter, und durch Behandlung der erkalteten gepulverten mit dest. W. übergossenen, Masse mit überschüssiger Schwefels. hat man einen schweren weissen Bodensatz bereitet, der nach dem Auswaschen dem Trocknen und sehr feinen Pulvern unter dem Namen *Spiessglanzweiss (Cerussa Antimonii)* gebraucht wurde. Dieses weisse, ge-

Digitized by Google

schmacklose, in Wasser unlösliche Pulver war ein Gemenge von antimonichter Säure und Antimonsäure in einem nach dem Grade und der Dauer der Hitze während des Glühens verschiedenen Verhältnisse, und in einem nach der Beschaffenheit der angewendeten Körper verschiedenen Grade von Reinheit. — Das Antimon ist weder mit dem H., noch mit dem Stickstoff und Kohlenstoff bisher verbunden worden; auch kennt man kein kohlens. Antimonoxyd. Mit dem Phosphor verbindet sich das geschmolzene Antimon leicht und unmittelbar; das *Phosphorantimon* ist ein weisses, sprödes, glänzendes Metallkorn. Das Antimonoxyd verbindet sich auf nassem Wege nur in sehr geringer Menge mit der Phosphors., auf trocknem Wege schmilzt es damit zu einem Glase.

331. Das Antimon hat drei bestimmte Schwefelungsstufen, welche den drei Oxydationsstufen desselben ganz proportional sind. Von dem ersten Schwefelantimon kennt man zwei Modificationen.

332. Erstes Schwefelantimon $= \dddot{S}b$. A. *Das graue Schwefelantimon, rohes Spiessglanz, Schwefelantimon* (ohne Zusatz), *Antimonium sulfuratum nigrum, Antimonium s. Stibium crudum, Sulfuretum Stibii, Sulfidum Stibii,* $\dddot{S}b = 221{,}6399 - 72{,}77\,Sb + 27{,}23\,S.$, wurde schon von den Alten zum Schwarzfärben der Augenbraunen, von den Alchemisten zum Reinigen des Goldes von andern Metallen, unter dem Namen *Lupus metallorum*, häufig gebraucht. Die genauere Kenntniss desselben verdankt man den berühmten Chemisten Bergmann, Vauquelin, Proust, H. Rose und Berzelius. Das Grauspiessglanzerz, welches in grosser Menge fast in allen Ländern sich findet, braucht bloss auf mechanische Art von der Gebirgsart gereiniget zu werden, um als *Stibium venale* in Handel gesetzt werden zu können. Hierzu wird das gepochte Erz in steinerne Krüge, Töpfe oder Tiegel gebracht, die über andere, in die Erde eingegrabene Krüge gestellt, durch rings herum angelegtes Feuer erhitzt werden. Dadurch kommt das Erz in Fluss und läuft durch ein im Boden der oberen Krüge befindliches Loch in die untern, während die nicht geschmolzene Gangart in den obern zurückbleibt. Es bildet auf diese Weise nach dem Erstarren dicke runde Kuchen, die

Digitized by Google

auswendig schwarzgrau, auf dem Bruche mehr bleifarbig und aus einer Menge krystallinischer langer Nadeln zusammengesetzt sind. Der obere Theil derselben ist schwammiger, leichter und unreiner (wird daher nöthigenfalls abgeschlagen) als der untere. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ein spec. Gew. von 4,7 — 5,0, ist sehr spröde, daher leicht zu pulvern, liefert gewöhnlich ein schwärzliches Pulver, und enthält sehr häufig Eisen, Blei, Mangan, Arsen. Diese Verunreinigungen werden zum Theil schon durch die mehr weissgraue Farbe, durch das körnige, blättrige oder kurze feinstrahlige Gefüge oder durch den geringeren Metallglanz u. s. w. erkannt, volle Gewissheit gibt aber die bereits bekannte chemische Prüfung. Das Liptauer und Rosenauer ungarische Schwefelantimon ist frei von Arsen. Wegen dieser gewöhnlichen Verunreinigung des käuflichen Schwefelantimons und seiner Verwendung als Arzneimittel und zur Bereitung der meisten Antimonpräparate, bereitet man dasselbe nicht selten *künstlich* durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 21 Th. gepulverten reinen metallischen Antimon mit 7,78 Th. Schwefelblumen, unter einer zolldicken Lage verknisterten Kochsalzes (zur Abhaltung des Luftzutrittes). Man erhält aber auch Schwefelantimon, wenn man Antimonoxyd mit gleichen Theilen Schwefel sorgfältig gemengt erhitzt, indem der Schwefel zum Theil als schweflige Säure entweicht. — Das *reine Schwefelantimon* hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen Bruch, ist fein gepulvert, rothbraun, an der Luft und im Wasser unveränderlich. Nach Buchner zieht jedoch das Pulver auch bei gewöhnlicher T. aus der Luft, wiewol nur langsam, O. an, so dass nach einiger Zeit der Weinstein daraus Antimonoxyd auszieht. Es schmilzt weit unter der Glühhitze, kocht bei sehr hoher T., und lässt sich daher in verschlossenen Gefässen sublimiren und destilliren. Es wird in sehr fein gepulvertem Zustande (*Pulvis subtilissimus s. Alcohol Antimonii crudi*) als Arzneimittel benutzt.

333. Wird das Schwefelantimon in Berührung mit der

Digitized by Google

Luft gelinde erhitzt (geröstet), so verbindet sich sowol das Antimon als der Schwefel mit dem Oxygen derselben, und während letzterer grösstentheils als schweflige Säure entweicht und zum Theil auch sublimirt wird, bleibt das Antimon als Oxyd, oder (beim anhaltenden gelinden Erhitzen oder Todtrösten) als antimonige Säure mit etwas Schwefelantimon zurück, und stellt sodann das *graue Antimonoxyd*, oder die *Spiessglanzasche (Oxydum Stibii griseum, Cinis Antimonii)* dar. Ein graulicher, geschmack- und geruchloses Pulver, das bei verstärkter Hitze unter Verflüchtigung von etwas Spiessglanzoxyd *(flores Antimonii)* nach dem geringeren oder grösseren Verhältnisse des beigemengten Schwefelantimons schwerer zu einer schön hyacinthfarbigen, oder leichter zu einer mehr dunkel gefärbten glasigen Masse *(Vitrum Antimonii)* schmilzt. Das Schwefelantimon wird in conc. Salzs. unter Hydrothiongas-Entwicklung mit Hülfe der Wärme vollständig aufgelöst; durch längere Digestion mit Salpeters. wird es in Schwefels. und Antimons. verwandelt. In den kaustischen, den hydrothions. und den kohlens. Alkalien ist das Schwefelantimon bei der Siedhitze, und zwar in ersterem in grosser Menge *(auf nassem Wege bereitete Spiessglanzleber)* löslich, fällt aber aus der Lösung in den kohlens. Alkalien beim Erkalten fast ganz, aus der Lösung in den ersteren beim Erkalten und Verdünnen grösstentheils, und beim Zusatz von Säure ganz mit mehr Schwefel wieder nieder. Wird es auf trocknem Wege mit reinen oder kohlensauren Alkalien verbunden, so erhält man die *zerfliessliche Spiessglanzleber*, oder *antimonhaltige Schwefelleber (Hepar Antimonii humidum)*, wird aber ein inniges Gemenge von gleichen Theilen (von jedem 1 Pf.) Schwefelantimon und gut getrocknetem Salpeter nach und nach durch Eintragen in einen glühenden Tiegel verpufft, so erhält man nach dem Ausgiessen und Erkalten in den Giesspuckel ein von dem vorigen wesentlich verschiedenes Präparat, unter dem Namen *Hepar Antimonii siccum s. officinale.* Eine niemals homogene, sondern stets in zwei oder mehrere verschiedenartige Schichten getheilte Masse, welche aus

Digitized by Google

schwefels. Kali, einer auflöslichen Verbindung (ein Schwefelsalz) von Schwefelantimon mit Schwefelkalium und einem unauflöslichen Gemenge von Antimonoxyd mit Schwefelantimon und Antimonoxyd-Kali (*Crocus metallorum*) zusammengesetzt ist.

Die geringe Menge O. des vorhandenen Salpeters kann nämlich nur einen Theil Schwefel in Schwefels., und nur einen Theil Antimon in Antimonoxyd umwandeln, daher wird ein Theil des noch im Überschusse übrigen Schwefelantimons durch das (aus dem zersetzten Salpeter frei gewordene, und von der gebildeten Schwefels. und dem bereits vorhandenen Antimonoxyde nicht ganz wieder gebundene oder) noch freie Kali zersetzt; das Antimon bildet mit dem O. des Kali's neues Antimonoxyd, und das reducirte Kalium mit dem Schwefel Schwefelkalium; beide gehen dann mit dem noch unzersetzten Schwefelantimon die genannten in Wasser theils unlöslichen, theils löslichen Verbindungen ein.

Wird diese Masse gepulvert und zur Bereitung des *Crocus metallorum* mit der nöthigen Menge kochenden Wassers hinlänglich bis zur völligen Geschmacklosigkeit ausgewaschen, so erhält man eine heisse Auflösung von schwefels. und hydrothions. Kali mit Schwefelantimon und Antimonoxyd-Kali, welche beim Erkalten das aufgenommene Schwefelantimon grösstentheils als mit Antimonoxyd verunreinigten Kermes wieder fallen lässt, und nachher bei dem Zusatze von Säuren eine Art Goldschwefel liefert. — Die *zerfliessliche Spiessglanzleber* wird entweder aus gleichen Theilen Schwefelantimon und einfach schwefels. Kali mit Kohle, oder aus einem Gemenge von 3 Th. kohlensaurem Kali und 8 Th. Schwefelspiessglanz durch Zusammenschmelzen in einem hessischen Tiegel und Ausgiessen der ruhig fliessenden Masse in einen Giesspuckel dargestellt. Sie ist im trocknen, frisch bereiteten Zustande rothbraun, geruchlos, von ekelhaft scharfem Geschmack, heftig brechenerregend, wird an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit und O. olivengrün, zerfliesst, färbt die Haut rothbraun, und erhält den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas. Wird sie mit Wasser ausgekocht, so lässt sie eine Verbindung des Antimonoxydes mit Schwe-

Digitized by Google

felantimon und Antimonoxyd-Kali (eine Art *Crocus metallorum*) zurück. Die heisse Auflösung enthält hydrothionsaures Kali mit vielem Schwefelantimon und etwas Antimonoxyd-Kali, setzt beim Erkalten das Schwefelantimon grösstentheils als Kermes ab, und liefert nachher mit Säuren eine Art Goldschwefel.

Das Antimonoxyd wird bei dieser Schwefelleberbereitung durch das O. des Kali's gebildet, welches, zu Kalium reducirt, sich mit der nöthigen Menge Schwefel aus dem Schwefelantimon verbindet, wodurch von diesem mehr unzersetzt bleiben, und weniger Antimonoxyd gebildet werden muss, als bei der trocknen Schwefelleber; Schwefels. kann aber hier gar nicht entstehen, indem das Schwefelantimon und das von der entweichenden Kohlens. geschiedene Kali bloss den Schwefel und das O. gegen einander austauschen. Eine solche zusammengeschmolzene Masse wird also aus $\dot{K} + \ddot{S}b^3 + \ddot{S}b$ zusammengesetzt seyn. Lässt man 4 oder 5 Th. Schwefelspiessglanz mit 1 Th. kohlens. Kali fliessen, so findet man nach dem Erkalten eine dem Ansehen nach glasartige, in Wasser unlösliche Masse von schwarzbrauner Farbe, von metallischem Glanz und Ansehen, welche unter dem Namen *Regulus Antimonii medicinalis, Antimonium diaphoreticum rubrum, Rubinus Antimonii*, bekannt war, und fein gerieben, mit kochendem Wasser abgespühlt, ein Pulver von dunkelrother Farbe bildete, das eine Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelkalium mit Schwefelantimon im Überschusse war. — Wird nach Schlippe ein Gemenge von 8 Th. wasserleeren schwefels. Natron, 4 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Kohle in einem verschlossenen Tiegel geglüht, die erhaltene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit 1 Th. Schwefel gekocht, sodann filtrirt und durch Erkalten krystallisirt; oder wird ein Gemenge von 12 Th. trocknen kohlens. Natron, 7 Th. Schwefel, 12 Th. Schwefelantimon und 1½ Th. Kohle bei mässigem Feuer in einem gut bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen, die ruhig fliessende Masse ausgegossen, nach dem Erkalten in der zur Sättigung der Lauge hinreichenden Menge kochenden Wasser aufgelöst, die siedende Lauge mit ganz wenig Schwefel versetzt, nach dessen Lösung heiss filtrirt und dem Erkalten überlassen; so erhält man Krystalle von *hydrothionigsaurem Antimonoxyd-Natron*, oder *geschwefeltes hydrothions. Antimonoxyd-Natron*, oder *krystallisirtes Schwefelantimon-Natrium*, oder *Antimonsulfid-Schwefelnatrium mit Wasser, Oxydum Natrii et Antimonii hydrothionosum s. Natrum sulfurato-hydrothionicum antimoniatum s. Natrium sulfurato-stibiatum crystallisatum s. Sulfuretum Natrii sulfantimoniatum cum Aqua.*

Digitized by Google

Dieses Salz wird leichter auf nassem Wege dargestellt, indem man in einer kohlensäurefreien concentrirten Ätznatron-Lauge zuerst 1 Th. fein gepulvertes Schwefelantimon, dann etwas weniges mehr als ½ Th. (= 0,503) Schwefelblumen durch Kochen auflöst, die gesättigte Lauge heiss filtrirt, und theils durch Erkalten, theils durch Abdampfen krystallisirt. Die auf alle diese Arten erhaltenen Krystalle müssen, nachdem sie von der unkrystallisirbaren Mutterlauge getrennt worden sind, durch Auflösen in möglichst geringer Menge dest. Wassers und Umkrystallisiren reiner dargestellt werden. Das Salz schiesst sodann in ungefärbten durchsichtigen Tetraëdern oder zusammengehäuften rhomboidalen Tafeln an, welche luftbeständig sind (nicht selten überziehen sie sich an der Luft doch mit einem kermesartigen Beschlage), anfangs einen stechend salzigen und kühlenden, nachher aber widerlich metallisch-schweflichten Geschmack haben, nicht alkalisch reagiren, in 3 Th. W. bei der gewöhnlichen T. leicht und vollständig löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässrige Lösung wird selbst durch Weingeist zersetzt, indem dieser ein weisses Salz sogleich niederschlägt, während die rückständige Flüssigkeit sich schnell gelb färbt, und fortwährend weissliche, bald orange sich färbende Flocken absetzt. Durch verdünnte Säuren wird aus der wässrigen Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein stets gleichförmiger Goldschwefel niedergeschlagen, und das Salz ist dadurch ganz vorzüglich zu dessen Bereitung geeignet. Es besteht nach Schlippe aus 19,16 $\dot{Na}$ + 50,80 $\dddot{Sb}$ + 9,84 S + 20,00 $\dot{H}$. — Die *Spiessglanzkalkschwefelleber, die antimonhaltige Kalkschwefelleber, die kalkerdige Spiessglanzleber, der Schwefelspiessglanzkalk, Hepar Antimonii calcareum, Calcaria sulfurato-stibiata, Sulfuretum Calcii stibiatum*, wurde zuerst von dem praktischen Arzt Hoffmann in Mainz dargestellt, und als Geheimmittel sehr theuer verkauft. Westrumb erkannte im Jahre 1793 seine Zusammensetzung, worauf bald von Bremser, Göttling und Bucholz zweckmässigere Bereitungen angegeben wurden. Nach Bucholz glüht man ein Gemenge von 16 Th. reiner Kreide, 4 Th. Schwefelantimon und 4 Th. Schwefel, welches noch zur Abhaltung der Luft mit einer Schichte von Kreide bedeckt wird, durch ½ oder ganze Stunde lang. Es bildet sich auf die schon bekannte Weise Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Kalk, welches sich dann mit dem Schwefelantimon verbindet. Oder es wird ein Gemenge von 16 Th. gereinigter Austerschalen *(Conchae praeparatae)* mit 4 Th. Schwefel und 2 Th. metallischem Antimon in einem Tiegel mit einer Schichte gereinigter Austerschalen bedeckt, und ½ Stunde hindurch geglüht. Die von der Austerschalendecke befreite Masse wird in kleinen, gut verschlossenen Gläsern, die ei-

Digitized by Google

ne Drachme fassen, aufbewahrt. Das Antimon vereiniget sich hier unmittelbar mit einem Theil Schwefel, während der andere Theil mit dem Kalk das gipshaltige Calciumsulfuret bildet. Dieses Präparat wird nicht selten als innerliches Arzneimittel benutzt, und hat bald eine braune, bald eine graulichgelbe Farbe, je nach der Dauer des Glühens. Beim längern Glühen grösserer Massen zertheilt sich das Schwefelantimon feiner, wodurch es sich in der Farbe mehr dem Kermes nähert. Es ist geruchlos, wenn es trocken ist; wird es feucht, so zersetzt es sich, und entwickelt Hydrothiongas. Da nun diess an der Luft geschieht, so muss es in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. In Wasser ist es grossentheils auflöslich; je mehr es sich auflöst, desto besser ist es. Man erhält nach Bucholz eine *Aqua Calcariae sulfuratostibiatae* zum medizinischen Gebrauch, indem man 1 Drachme dieses Präparates mit 2 Pf. Wasser auf 1 Pf. einkocht und filtrirt. Aus dieser Lösung fällen Säuren unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung, Goldschwefel. Die abfiltrirte rückständige Lauge zeigt neutralisirt durch ihre Wirkung auf klees. Kali die Gegenwart der Kalksalze an. Hat das Präparat durch schlechte Aufbewahrung die durch die Feuchtigkeit und das O. der Luft eingeleitete Zersetzung erlitten, so zeigt es diese Löslichkeit, und diese Erfolge überhaupt entweder nur in geringem Grade, oder gar nicht mehr. Aus seinen Eigenschaften gehen die Rücksichten hervor, die man bei seiner Anwendung und Verordnung zu nehmen hat.

334. B. Das *rothe Schwefelantimon, der braune Spiessglanzschwefel, das gefällte Schwefelantimon, das rothe hydrothionsaure Spiessglanzoxyd, der Mineralkermes, Kermes- oder Cartheuserpulver, Antimonium sulfuratum rubeum s. fuscum, Sulfur stibiatum rubeum, Sulfuretum Stibii praecipitatum, Oxydum Stibii hydrosulfuratum rubrum, Kermes minerale, Kermes, Pulvis Carthusianorum*, $\dddot{S}b = 221{,}6309 — 72{,}77$ Sb + 27,23 S., unterscheidet sich im reinen Zustande von den vorigen nur durch seine höchst feine Zertheilung und durch einen geringen hygroskopisch, also lose gebundenen Wassergehalt, ist aber häufig mit Antimonoxyd vermengt und mit Schwefelnatrium verunreiniget. Die erste Erwähnung dieses Präparates machte Glauber im Jahre 1658, als eines Universalmittels. Eine deutlichere Vorschrift zu dessen Bereitung gab sodann Lemery 1707. Das Präparat wurde aber nur wenig beachtet, bis es 1713 von dem Cartheuser-Bruder Simon in Paris, unter dem

Digitized by Google

Namen *Alkermes aurificum minerale,* als ein von dem Wundarzte de la Ligerie ihm vertrautes Geheimmittel bereitet, und 1714 bei einem schon verloren geglaubten, dem Ersticken nahen brustkranken Mönchsbruder, auf Anrathen des Wundarztes de la Ligerie, mit dem besten Erfolg angewendet worden war. Denn nun wurde es unter dem Namen Cartheuserpulver (*Poudre chartreux*) von dem Senior der medizinischen Facultät, Thuillier und Lemery d. j., öffentlich so gerühmt, dass der Regent Frankreichs, Herzog von Orleans, das Geheimniss seiner Bereitung dem genannten Wundarzte abkaufen und öffentlich bekannt machen liess. Es zeigte sich aber hiebei, dass es das schon von Glauber und Lemery empfohlene Mittel war, dessen Bereitung durch einen französischen Officier, Gastanny, dem Wundarzte geheimnissvoll war mitgetheilt worden. Die genauere Kenntniss dieses Präparates erhielten wir durch Proust, Thenard, Bucholz, Robiquet, Henry d. j., aber ganz vorzüglich durch Gay-Lussac, Berzelius und H. Rose. Es wird immer durch die Kunst erzeugt. Man hat zu seiner Darstellung die verschiedenartigsten Methoden in Vorschlag gebracht, welche sich im Allgemeinen auf drei, auf die Bereitung aus der auf trocknem, auf die Darstellung aus der auf nassem Wege bereiteten Spiessglanzschwefelleber, und auf die Gewinnung aus der Brechweinsteinlösung, zurückführen lassen. *Nach der österr. Ph.* wird es nach Cluzel's, in Paris im J. 1808 gekrönter, Vorschrift auf die zweite Art dargestellt, indem man in einem eisernen Kessel 1 Unze sehr fein gepulvertes Schwefelantimon mit 2 Pfund gereinigtem einfach kohlens. Natron und 20 Pf. dest. Wasser durch ½ Stunde kocht, die heisse gelbliche Flüssigkeit in erwärmte irdene Schüsseln filtrirt, und in diesen gut zugedeckt, langsam erkalten lässt. Nach beendigter Ausscheidung sammelt man den abgesetzten Kermes auf ein Filtrum, wäscht ihn mit frisch gekochtem und ohne Berührung mit der Atm. wieder (aber nicht vollständig) erkalteten also luftleeren (und warmen) dest. Wasser, sorgfältigst aus, trocknet ihn bei einer T.

Digitized by Google

von + 20° R. und bewahret ihn dann in gut verstopften Gläsern auf. — Es löst sich nur ein kleiner Theil des Schwefelantimons auf, dabei wird etwas Kohlens. ausgeschieden und dafür hydrothions. und Antimonoxyd-Natron gebildet. Das Schwefelantimon fällt beim Erkalten in höchst fein zertheiltem Zustande wieder heraus, und bald folgt auch das Antimonoxyd nach (daher man mit dem Filtriren nicht säumen muss, wenn man oxydfreien Kermes erhalten will). Wird sodann die vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit, welche beim Zusatze von Säuren nebst der Kohlens. auch Hydrothions. liefert, mithin hydrothions. Natron gelöst enthält, mit der nöthigen Menge dest. Wasser verdünnt, über den Rückstand der ersten Filtration in dem eisernen Kessel neuerdings aufgekocht, und das weitere Verfahren wie früher beobachtet, so erhält man eine neue Menge Kermes. Der nach dieser Methode dargestellte Kermes besteht gewöhnlich aus 63,2 $\dddot{S}b$ + 27,3 $\ddot{S}b$ + 9,5 $\dot{H}$ + etwas $\dot{N}a$.

Auf der Löslichkeit des Schwefelantimon in kaustischem Alkali beruht eine andere, früher gebräuchliche Bereitungsart *(nach Westrumb)*. Die Auflösung ist wenig gefärbt, etwas in's Gelbe schillernd; wird sie aber im gesättigten Zustande verdünnt, so färbt sie sich allmälig, und die ganze Masse gesteht nach und nach zu einer rothbraunen, durchsichtigen Gallerte, ganz, als wenn sie Kieselsäure enthielte. Diese Gallerte ist durch die Verdünnung ausgeschiedener Kermes. Wird in die Schwefelantimon haltende Lauge kohlens. Gas hineingeleitet, so fällt viel Kermes heraus *(nach Hensmann)*. In den hydrothions. Alkalien löst sich das Schwefelantimon schon in der Digestionswärme unter Schwefelwasserstoffgas-Entwicklung, und die gesättigte Lösung gelatinirt gleichfalls durch Verdünnung mit Wasser. — Man bereitet den Kermes nach Berzelius *aus der*, aus einem innigen Gemenge von 1 Th. kohlens. Kali mit 2½ Th. Schwefelantimon zusammengeschmolzenen *zerfliesslichen Spiessglanzleber*, indem man die erkaltete braune Masse zu Pulver zerreibt, mit Wasser auskocht und die heisse Flüssigkeit filtrirt, bei ihrem Erkalten scheidet sich Kermes als braunes Pulver ab, das abfiltrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und schnell in gelinder Wärme getrocknet wird. Das Schwefelantimon ist hier in dem heissen hydrothions. Kali aufgelöst, und fällt beim Erkalten grösstentheils in sehr fein zertheiltem Zustande wieder heraus. Die Auflösung

Digitized by Google

der Schwefelleber enthält aber Antimonoxydkali, welches sich ebenfalls wieder grossentheils daraus absetzt, nach H. Rose jedoch um einige Stunden später, als der Kermes, und zwar als ein weisser Niederschlag, der im warmen Wasser wiewol schwer löslich ist. Filtrirt man daher den Kermes bald nach seiner Ausscheidung ab, so erhält man ihn davon rein. — *Nach* Bucholz werden 32 Gthle. Spiessglanz, 7 Gthle. Schwefel und 48 Gthle. gut getrocknete, gereinigte Pottasche fein gepulvert und sorgfältig gemengt, in einem hessischen Tiegel geschmolzen, unter öfterem Umrühren durch 10 Minuten im Flusse erhalten, dann ausgegossen, nach dem Erstarren gepulvert, mit 250 Gthle. Wasser in einem bedeckten eisernen Topfe so lange gekocht, bis noch 160 Gthle. Flüssigkeit übrig sind, diese darauf siedendheiss durch Leinwand oder Fliesspapier in ein Gefäss filtrirt, worin sich 500 Gthle. kaltes Wasser befinden. Wenn sich der Kermes gehörig abgelagert hat, wird er auf die bereits bekannte Weise ausgewaschen und getrocknet. Die auf diese Art bereitete antimonhaltige Schwefelleber unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass sie schwefels. Kali und dreifach Schwefelkalium vermöge des Zusatzes von freiem Schwefel enthält, und liefert daher einen mit *Sulfur auratum* oder mit dem dritten Schwefelantimon vermengten Kermes. — *Nach einer andern, von Buchholz angegebenen Methode*, werden gleiche Theile schwefels. Natron und Schwefelantimon mit $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver so lange im Tiegel gelinde erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst. Den Rückstand zieht man mit kochendem Wasser aus, filtrirt, und lässt den Kermes durch Erkalten absetzen. Die Kohle reducirt das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium, dieses bildet mit dem Schwefelantimon ein lösliches Schwefelsalz, aus welchem sich der Kermes, wie bekannt, absetzt. — Nach Fabroni wird ein feinpulvriges inniges Gemenge von 1 Th. Schwefelantimon mit 3—4 Th. rohem Weinstein so lange im Tiegel gelinde geglüht, als sich noch weisse Dämpfe bilden. Das aus dem Weinstein erzeugte kohlenhaltige kohlens. Kali wird durch das Schwefelantimon, wie bekannt, zersetzt, und das Schwefelsalz setzt beim Erkalten seiner Lösung den Kermes ab. Beide diese Verfahrungsarten liefern einen antimonoxydfreien Kermes, indem bei der vorigen das Schwefelnatrium sich nicht auf Kosten des Schwefelantimons bildet, und bei dieser die vorhandene Kohle die Bildung von Antimonoxyd hindert. Endlich wird *Schwefelantimonhydrat* in sehr reinem Zustande erhalten, wenn man eine Auflösung von *Brechweinstein* mit Schwefelwasserstoffgas oder mit einem hydrothionsauren Alkali niederschlägt, indem das im Brechweinsteine vorhandene Antimonoxyd in Schwefelantimon verwandelt wird, welches als feuerrothe, flockige Masse sich abscheidet

Digitized by Google

335. Der *mineralische Kermes* (nach der Ähnlichkeit seiner Farbe mit den Kermeskörnern, *Grana Chermes*, dem vegetabilischen Kermes, so genannt), ist ein zartes, leichtes, braunrothes Pulver (seine Farbe variirt von hellbraun, selbst hellrothgelb bis ins dunkelbraun nach seiner Lockerheit oder Dichtigkeit; je verdünnter die Lösung, um so lockerer, feiner zertheilt und heller gefärbt fällt der Kermes nieder, und umgekehrt), das sich weder körnig, noch sandig anfühlen lässt, geschmack- und geruchlos, und in Wasser unlöslich ist. Der Kermes zieht im feuchten Zustande begierig O. an, daher die Nothwendigkeit der angeführten Art des Auswaschens und des schnellen Trocknens. Durch kochendes Wasser erleidet er (nach Vogel) ebenfalls beim Zutritte der Luft eine Oxydation, daher das Aussüsswasser nur lau seyn darf. Wird er bei abgehaltenem Luftzutritte erhitzt, so erhält man durch Aggregationsveränderung graues Schwefelantimon; hierbei entwickelt sich ein unbestimmtes, nicht stöchiometrisches Verhältniss Wasser, das nur mechanisch darin enthalten war. An der Luft erhitzt, erleidet er dieselben Veränderungen, wie das graue Schwefelantimon. Er löst sich leicht in Ätzkali oder Ätznatronlauge und in hydrothions. Kali und Natron, schwerer in reinem und Schwefelwasserstoff-Ammoniak. In kochender Salzs. löst er sich vollständig ohne Rückstand unter Hydrothiongas-Entwicklung auf. Die Verunreinigungen mit andern Schwefelmetallen werden auf dieselbe Art ausgemittelt, wie beim grauen Schwefelantimon. Freier Schwefel, bei unzweckmässiger Bereitung beigemischt, sublimirt sich beim Erhitzen des Kermes in einem Glaskölbchen. Das beigemengte Antimonoxyd gibt sich durch schmutzig weisse Puncte oder Körnchen zu erkennen, und die Weinsteinlösung zieht dieselben aus. Der Kermes ist ein sehr geschätztes, viel kräftigeres Arzneimittel, als das graue Schwefelantimon, was grossentheils seiner sehr feinen Zertheilung und meistens wol auch seinem Gehalte an Antimonoxyd zuzuschreiben ist. Er soll in Pillenform nicht mit Metallsalzen oder derlei Chloriden, in Mixturen nicht

Digitized by Google

mit Säuren oder sauren Säften verordnet werden, indem er dadurch zersetzt wird. In Säften längere Zeit (zwei oder mehrere Tage) aufbewahrt, wird er durch die eingetretene Gährung in Antimonoxyd umgewandelt, die Säfte werden zugleich von Hydrothiongas übelriechend und brechenerregend.

336. Das *zweite Schwefelantimon*, $\ddot{S}b = 241{,}7564 - 66{,}72$ Sb + 33,28 S., erhält man, wenn antimonigsaures Kali in Salzs. aufgelöst, und durch die stark verdünnte Lösung ein Strom Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet wird, als einen feuerrothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei stärkerer Hitze Schwefel fahren lässt und in Salzs. unter Hydrothiongas-Entwicklung und mit Zurücklassen von Schwefel sich auflöst. Es hat keine Anwendung, kommt aber mitunter mit Kermes und Goldschwefel gemengt vor.

337. Das *dritte Schwefelantimon, der pomeranzenfarbene Spiessglanzschwefel, das hydrothionigs. Antimonoxyd, der Goldschwefel, Spiessglanz-Goldschwefel, Antimonium sulfuratum aurantiacum, Sulfur stibiatum aurantiacum, Oxydum Antimonii hydrothionosum, Sulfur auratum, Sulfur auratum Antimonii*, $\dot{\ddot{S}}b = 261{,}8729 - 61{,}59$ Sb + 38,415, wurde im fünfzehnten Jahrhunderte von Basilius Valentinus entdeckt, denn Glauber, der lange für den Entdecker desselben gehalten wurde, machte erst im J. 1654 die Bereitung seines *Sulfur purgans universale*, oder seiner *Panacea antimonialis*, bekannt. Sein Verfahren, welches darin bestand, eine klare Abkochung von den Schlacken des Spiessglanzkönigs mit Essig zu fällen, wurde wegen der heftigen Wirkungen des Präparates bald dahin abgeändert, dass man die Fällung nicht auf einmal, sondern in drei Zeiträumen durch nur theilweise zugesetzten Essig bewirkte, wodurch man den *Sulfur auratum primae, secundae et tertiae s. ultimae praecipitationis*, von einander trennen, und den letzteren als den mildesten (mehr Schwefel als Spiessglanz enthaltenden und lichter gefärbten) zum Arzneigebrauche verwenden konnte. Im J. 1761 wurde von

Digitized by Google

Hirsching zuerst versucht, den Goldschwefel durch eine einzige Fällung als ein brauchbares Arzneimittel darzustellen, und seitdem haben sich mit der Verbesserung seiner Darstellung besonders Wiegleb, Göttling, Westrumb, Hahnemann, Trommsdorff und Bucholz, und mit dieser und der Untersuchung seiner Zusammensetzung vorzüglich Proust, Thenard, Berzelius und H. Rose beschäftiget. Es kommt in der Natur nicht vor, und wird, wie der Kermes, entweder aus der auf nassem, oder aus der auf trocknem Wege bereiteten Spiessglanzleber künstlich bereitet, nur nimmt man hier zur Bereitung derselben Schwefel, und stellt aus ihrer sehr verdünnten Lösung den Goldschwefel immer durch Fällung mittelst verdünnter Säuren dar. Bei uns werden 7 Gthle fein gepulvertes Schwefelantimon mit 11 Gthlen gereinigter Schwefelblumen innig gemengt in einer (aus 36 Gthle. einfach kohlens. Kali mit 60 Gthlen lebendigen Kalk und der nöthigen Menge Wasser bereiteten und filtrirten) Ätzlauge bis zur gänzlichen Auflösung gekocht, die heisse orangegelbe Flüssigkeit wird filtrirt, mit vielem Wasser verdünnt, und so lange mit stark verdünnter Schwefels. tropfenweise versetzt, als sie noch damit einen gelbrothen Niederschlag liefert, worauf man die rückständige Lauge decantirt, den Niederschlag mit warmem reinen Wasser gut aussüsst, an einem schattigen Orte trocknet, und zu Pulver zerrieben im Schatten aufbewahret.

Hier wird durch Wechselwirkung von Ätzkali, Schwefel und Wasser hydrothionige Säure und etwas unterschweflige Säure gebildet, welche sich sammt dem Schwefelantimon mit dem Kali und Wasser zu einer Auflösung vereinigen, die beim Zusatze von Schwefels. zersetzt wird, indem diese das Kali sowol den Säuren als dem Schwefelantimon entzieht. Die beiden Säuren zerfallen im Momente der Trennung von dem Kali in Schwefelwasserstoffgas, welches grösstentheils entweicht und in Schwefel, der mit dem, seines Lösungsmittels beraubten Schwefelantimon vereinigt, als *Sulfur auratum* zu Boden fällt. Die rückständige Lauge enthält schwefelsaures Kali, etwas unterschwefligsaures Kali und Hydrothiongas. — Die zweckmässigste Art, den Goldschwefel zu berei-

Digitized by Google

ten, ist aber ohne Zweifel die von Schlippe zuerst ausgeführte, nach welcher krystallisirtes hydrothionigs. Antimonoxyd-Natron in dem dreifachen Gewichte Wasser gelöst, die Auflösung filtrirt, und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird; indem bei diesem Verfahren ein Goldschwefel von stets gleicher Beschaffenheit erhalten wird. — Nach Berzelius werden 5 Th. graues Schwefelantimon mit 4 Th. kohlens. Kali und 1 Th. Schwefel zusammengeschmolzen. Das erhaltene Schwefelantimon-Kalium mit Antimonoxyd-Kali und schwefels. Kali löst man in kochendem Wasser, und fällt die noch heiss filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefels. Die Wirkung der Stoffe auf einander ist hier dieselbe, wie bei jeder andern zerfliesslichen Antimonschwefelleber-Bildung, nur wird hier durch den zugesetzten Schwefel schwefels. Kali und eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums erzeugt. In der Lösung bleibt nach beendigter Fällung das Antimonoxyd als saures schwefels. Antimonoxyd zurück, während im übrigen dieselben Umwandlungen vor sich gehen, die oben angegeben worden sind. — Nach Geiger schmilzt man ein Gemenge von 24 Th. *doppelt* schwefels. Kali, 12 Th. Schwefelantimon und 4½ Th. Kohlenpulver so lange zusammen, bis eine Probe durch Salzs. gefällt und filtrirt, nicht mehr auf Barytlösung reagirt; worauf die Masse in 6—8 Th. kochendem W. gelöst, und der heissen Lösung etwas weniges Schwefel zugesetzt wird, so dass sie klar und nur wenig gefärbt durchs Filter läuft. Aus der filtrirten Lösung fällt man mit verdünnter Schwefels. den *Goldschwefel*. Mit *einfach* schwefels. Kali kann man auf analoge Weise *Kermes* bereiten. — Endlich erhält man Goldschwefel, wenn das der Antimonsäure proportionale Chlorantimon, oder die lösliche Antimonsäure selbst mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird.

338. Der *Goldschwefel* ist ein leichtes lockeres Pulver, von lebhafter Orangefarbe, geschmack- und geruchlos, unlöslich in kaltem Wasser. (Ist er mit kochendem Wasser ausgewaschen worden, so ist er körnig und das Wasser enthält, nach Vogel, Antimonoxyd und antimonige Säure; war die Auflösung nicht gehörig stark verdünnt, so ist er ebenfalls schwerer und dichter. Ist seine Farbe blass, so enthält er zu viel Schwefel; ist sie dunkel, so enthält er zu wenig Schwefel, und er nähert sich mehr dem Kermes.) In verschlossenen Gefässen erhitzt, liefert er etwas Wasser, es sublimirt sich Schwefel und graues Schwefelantimon bleibt zurück. Auf dem Feuer bläht er

Digitized by Google

sich auf, der überschüssige Schwefel verbrennt mit blauer Flamme, und das Schwefelantimon wird in Spiessglanzasche oder Spiessglanzglas umgewandelt. In Ätzkali, Natron oder Ammoniak, löst er sich bei gelinder Wärme ganz auf, und wird durch Säuren wieder gefällt. Salzs. färbt den Goldschwefel grau. In kochender Salzs. ist er als Kermes mit Zurücklassung des Schwefels löslich. Das kochende Terpenthinöl zieht hingegen den Schwefel aus, und lässt den Kermes zurück. Man könnte den Goldschwefel diesem verschiedenen Verhalten zu Folge auch für ein Gemenge von Kermes und Schwefel betrachten; indessen bleibt der frei beigemengte Schwefel bei der Lösung in Ammoniak zurück, während der mit dem Kermes zu Goldschwefel verbundene auch mit demselben ganz aufgelöst wird. Seine Verunreinigungen, welche mit jener des Kermes ziemlich übereinkommen, werden auf dieselbe Weise entdeckt, und bei seiner Anwendung als Arzneimittel hat man dieselben Umstände zu beachten. Er wird in Alkalien gelöst, wie der Kermes, zum Röthlichgelbfärben benutzt.

Mit der Schwefels. bildet das Antimonoxyd ein weisses *neutrales,* in Wasser ein lösliches *saures* und zurückbleibendes *basisches schwefels. Antimonoxyd,* zerfallendes Salz. — Mit dem *Selen* und dem *Jod* lässt sich das *Antimon* unmittelbar vereinigen. Mit dem *Schwefelantimon* sublimirt sich das *Jod* in einer Verbindung, welche beim Erstarren glänzende, durchsichtige, blutrothe Nadeln oder Blätter bildet, einen unangenehmen Geruch und Geschmack hat, und in Wasser in Hydriods. und ein zurückbleibendes pomeranzengelbes Gemenge von Antimonoxyd, Schwefel und ein wenig Jodantimon zerfällt.

339. Das Chlor bildet mit dem Antimon zwei Verbindungen, von denen die eine im wasserleeren Zustande fest, die andere tropfbar-flüssig ist. — Das *starre Chlorantimon,* das *Antimonchlorür,* $SbCl^3 = 227{,}6879 - 54{,}845\ Sb + 45{,}155\ Cl$, erhält man, wenn gepulvertes Antimon, oder auch Schwefelantimon, mit einem Überschusse von ätzendem Quecksilbersublimat destillirt wird, wobei das Antimonchlorür wasserfrei übergeht und in der kalten Vorlage zu

Digitized by Google

einer krystallinischen Masse erstarrt; in der Retorte bleibt im ersten Falle reines Quecksilber, im zweiten Schwefelquecksilber (der *Cinnabaris Antimonii* der Alten) zurück. Man erhält dasselbe nach H. Rose auch durch Zersetzung von erhitztem Schwefelantimon mittelst darüber geleitetem trocknen Chlorgas; nur muss man es von dem mit überdestillirtem Chlorschwefel durch Verflüchtigung desselben bei sehr gelinder Wärme reinigen. Nach Berzelius stellt man es sehr vortheilhaft dar, indem man trocknes schwefels. Antimonoxyd mit seinem doppelten Gewichte trocknem Kochsalz destillirt, wobei schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt und das wasserfreie Chlorür übergeht. Das O. des Antimonoxydes bildet mit dem Natrium des Chlornatriums Natron, welches, während das Antimon mit dem Chlor vereinigt überdestillirt, mit der Schwefelsäure feuerbeständiges Glaubersalz bildet. — Das *reine Antimonchlorür* ist eine feste, weisse, weiche, butterähnliche, oder auch krystallinische Masse, von stechendem Geruch und sehr scharf ätzendem Geschmack, ist sehr flüchtig, stösst an der Luft weisse Nebel aus, zieht Feuchtigkeit an, trübt sich und zerfliesst. Beim gelinden Erwärmen schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit, beim Erkalten einer Lösung in Chlorschwefel schiesst es in vierseitigen, ziemlich grossen Säulen an. In Wasser zerfällt es in lösliches saures und in basisches, schwer lösliches salzs. Antimonoxyd. In Salzs. ist es ohne Trübung löslich. Dieses Präparat war wegen seiner, bei mittlerer T. butterähnlichen Consistenz, früher *Butyrum Antimonii*, und von Basilius Valentinus, seinem Entdecker, zugleich mit der Lösung in Salzs., *Spiessglanzöl*, *Oleum Antimonii*, genannt worden.

340. In Verbindung mit Salzsäure ist das Antimonchlorür ein Arzneimittel, heisst nach der österreichischen Pharm. *Murias Stibii*, *Stibium muriaticum*, und wird auf folgende Weise bereitet: Ein Gemenge von 4 Th. Spiessglanzsafran mit 12 Th. getrocknetem Kochsalz wird in einer gläsernen Reibschale gut zusammengerieben, sodann in eine gläserne Retorte eingetragen und mit einer Mi-

Digitized by Google

schung von 8 Th. conc. Schwefels. und 4 Th. dest. Wasser übergossen. Man legt eine Vorlage an und destillirt bis zur vollkommenen Trockenheit des Rückstandes. Die erhaltene Flüssigkeit wird in einer gut verschlossenen Glasflasche aufbewahrt, der Rückstand in der Retorte wird weggeworfen. Die Schwefels. scheidet auf die bekannte Weise Salzs. aus dem Kochsalze aus, diese gibt zum Theil ihr Hydrogen an das O. des Antimonoxydes im Crocus ab, bildet Wasser, während das freigewordene Chlor mit dem hergestellten Antimon sich zu Chlorantimon vereinigt, und mit der noch unzersetzten Salzs. in die Vorlage übergeht. Dieses Präparat ist eine ölartige farblose Flüssigkeit (vom salzs. Eisenoxyde ist sie gewöhnlich etwas gelblich), reagirt stark sauer, stösst weisse Dämpfe aus, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, schmeckt scharf und ätzend, und wird als Ätzmittel benutzt. Mit Wasser im geringen Überschuss versetzt, wird es zersetzt, indem sich das schwer lösliche *basische salzs. Antimonoxyd*, oder das *Algarothpulver*, ausscheidet. Dieses Pulver wurde fast gleichzeitig von Algarothi und Paracelsus im sechzehnten Jahrhunderte entdeckt, und als Arzneimittel von ersterem unter dem Namen *Pulvis anglicus*, von letzterem unter dem Namen *Mercurius vitae* in Gebrauch gezogen. Frisch gefällt erscheint es in Flocken, welche, wenn sie einige Tage mit der sauren Flüssigkeit stehen bleiben, sich in weisse, silberglänzende Blättchen und Nadeln umgestalten. Beim Trocknen bilden sie aber das Pulver, welches nur in einem grossen Überschusse von Wasser löslich ist, und in einer Retorte erhitzt, in Antimonchlorür und zurückbleibendes Antimonoxyd zerfällt, welches sich bei verstärkter Hitze sublimirt. Durch kohlens. Alkalien wird es in reines Antimonoxyd verwandelt, indem sie demselben die Salzsäure unter Entwicklung der Kohlens. entziehen.

341. *Das flüssige Chlorantimon, das wasserfreie Antimonchlorid* oder *Antimonsuperchlorid*, $SbCl^5$ = 271,9529 — 42,155 Sb + 57,845 Cl, wurde zuerst von H. Rose beschrieben. Es wird gebildet, wenn Pulver von metallischem Antimon gelinde in Chlorgas

Digitized by Google

erhitzt wird. Das Antimon verbrennt mit Funkensprühen, und es destillirt eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über, welche höchst unangenehm riecht, an der Luft stark raucht, Feuchtigkeit anzieht, sich schwach trübt, *krystallisirtes Antimonchlorid* absetzt, nach dem Zerfliessen der Krystalle aber sich wieder klärt. Wird es mit viel Wasser vermischt, so zerfällt es in Antimons. und Salzs., wovon die erstere als weisses Pulver *(Bezoar minerale)* sich absetzt. — Das Antimon verbrennt in dem Bromdampfe zu *Antimonbromid.* — Das *Antimonfluorid* wird durch Zersetzung des Quecksilberfluorid's mit Antimon bereitet, ist eine schneeweisse starre Masse, welche aus SbF^3 nach Dumas besteht. — Die Metalle erhalten durch die Legirung mit Antimon gewöhnlich mehr Härte und Sprödigkeit. Das *Antimonkalium* oder *Natrium*, durch Weissglühen von Antimon mit saurem weins. Kali oder Natron dargestellt, ist im frisch bereiteten gepulverten Zustande ein sehr empfindlicher Pyrophor, besonders bei einem Übermasse von Kohlenpulver, wo sie sich sogar in Berührung mit Wasser unter Explosion entzündet, und daher zur Entzündung des Schiesspulvers unter Wasser u. dgl. m. verwendet werden kann. War das zur Legirung verwendete *Antimon arsenhaltig*, so entwickelt sie mit Wasser ein mit Arsenwasserstoff gemengtes Hydrogen, das beim Verbrennen Knoblauchgeruch verbreitet, und in einer Röhre mit Ätzsublimatlösung in Berührung gebracht, arsenige Säure und Calomel als ein die Auflösung überziehendes Häutchen erzeugt, welches später ein metallisches Ansehen annimmt (von Arsenamalgam), dann wieder dunkler wird, und endlich verschwindet, indem die durch Oxydation neuerdings gebildete arsenige Säure aufgelöst wird.

Mangan, *Manganum*, Mn = 34,5900.

342. Der *Braunstein*, das schwarze Manganoxyd, wurde schon in den ältesten Zeiten unter dem Namen *Magnesia vitrariorum* gebraucht, aber so lange für eine Art Eisenerz gehalten, bis Pott, Scheele und Bergmann seine Eigenthümlichkeit nachgewiesen hatten, und es dem schwedischen Chemisten Gahn gelungen war, daraus ein neues Metall, das Manganesium, darzustellen. Dasselbe findet sich sehr häufig in der Natur, besonders im Mineralreich, wo es in Verbindung mit Schwefel, mit O. und im oxydirten Zustande mit Kohlens., mit Kiesels., mit Wasser als Graubraunsteinerz, als ein Begleiter vieler Eisenerze, vorzüglich der Spatheisensteine und ihrer

Digitized by Google

durch Verwitterung entstandenen Abarten, z. B. des Brauneisensteins, und endlich in kleiner Menge als viele Fossilien färbender Körper, und in Mineralwässern vorkommt; in der organischen Natur wird es grösstentheils in Verbindung mit Eisen in sehr geringer Menge gefunden. Ob es in den lebenden Pflanzen und Thieren als Metall vorkommt, ist unbestimmt, in der Asche derselben wird es immer als Oxyd gefunden. Das Manganoxyd hält aber das O. so ausserordentlich fest, dass das regulinische Mangan nur mittelst Kohle oder kohlenhaltiger Körper in den höchsten Hitzegraden daraus herzustellen ist. — Das *reine Mangan* hat eine ins Graue fallende Silberfarbe, riecht in feuchter Luft oder mit feuchten Fingern berührt unangenehm, hat einen schwachen Metallglanz, einen feinkörnigen Bruch; ist weniger hart als Gusseisen, lässt sich feilen; ist spröde, lässt sich zu einem eisengrauen, metallisch glänzenden Pulver zerreiben; hat ein spec. Gew. = 8,013, ist nicht magnetisch, erlangt aber die Magneticität sehr leicht durch einen geringen Eisengehalt. Zum O. hat es eine sehr starke, den Radicalen der Alkalien nahe kommende V., es oxydirt sich an der Luft und im Wasser schon bei gewöhnlicher T. unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches, zu einem pulvrigen braunen Oxyde, und muss daher unter rectificirtem Steinöl aufbewahrt werden. Von wässrigen Säuren wird das Mangan schnell und unter Hydrogengas-Entwicklung aufgelöst, nur die Salpeters. macht eine Ausnahme, indem es von dieser unter Stickstoffgas-Entbindung aufgenommen wird. Die Auflösungen enthalten Manganoxydul. Wir kennen aber fünf Oxydationsstufen des Mangans, wovon zwei Oxyde, die dritte ein Superoxyd, und die zwei höchsten Säuren sind; ausserdem gibt es noch eine Verbindung von Oxyd mit Oxydul.

343. Das *Manganoxydul*, Mn = 44,59 — 77,57 Mn + 22,43 O., ist die Grundlage der Mangansalze, wird durch gelindes Glühen des frisch gefällten kohlens. Manganoxyduls in einer Hydrogengas-Atmosphäre rein als ein grünlichgraues Pulver, welches sich an der Atm. bei gewöhnlicher T. allmälich, bei etwas erhöhter T.

Digitized by Google

unter Feuererscheinung schnell höher oxydirt. Aus seinen blasspfirsichblüthrothen Salzen wird es durch reine und kohlens. Alkalien weiss niedergeschlagen, im ersteren Falle als Oxydulhydrat, im zweiten als kohlens. Oxydulhydrat, welche beide durch Oxydirung auf Kosten der atm. Luft augenblicklich bräunlich werden. Es färbt die Glasflüsse nicht. — Das *Manganoxyd*, $\ddot{Mn} = 99{,}18 - 69{,}75\ Mn + 22{,}43\ O.$, erhält man durch Oxydation des Metalls oder Oxyduls an der Luft, und durch heftiges Glühen der höheren Oxydationsstufen. Es ist schwarz, im gefällten fein zertheilten Zustande aber dunkelbraun, gibt mit einigen Säuren dunkelgefärbte oder rothe Manganoxydsalze, mit Salzs. Chlorgas und salzsaures Manganoxydul. Es kommt als Hydrat in der Natur und im Handel vor, und hat im krystallinischen Zustande eine schwarze Farbe, aber auf unglasirtem Porzellan einen braunen Strich, und entwickelt beim Erhitzen viel Wasser.

344. Das *Mangansuperoxyd*, der *Braunstein*, $\dot{Mn} = 54{,}59 - 63{,}36\ Mn + 36{,}64\ O.$, *Oxydum Mangani nativum*, *Manganum oxydatum nativum*, *Superoxydum manganicum*, ist ein in Bergwerken gegrabenes Mineral. Es wird in den Officinen nie künstlich bereitet, in den chemischen Laboratorien aber *als* dunkelbraunes *Hydrat* öfter erhalten. Bisweilen kommt es rein vor, am gewöhnlichsten findet es sich aber mit Flussspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat und andern Fossilien gemengt. Die verschiedenen, im Handel vorkommenden Sorten sind: *a*) das *Weichmanganerz*, schwach geschobene vierseitige Säulen, meistens zu strahligen und faserigen Massen zusammengewachsen, weich und oft stark an Finger und Papier abfärbend, in Masse eisenschwarz mit schwachem Metallglanz, in Pulver schwarzgrau; wird bei Krettnich im Saarbrück'schen gebrochen; *b*) das *Ilefelder* oder *gewöhnliche Graubraunsteinerz*, ein Weichmangan, das etwas härter als das vorige ist, nicht abfärbt, in Masse stahlgrau mit starkem Metallglanze, in Pulver braun ist; *c*) das *Hartmangan* oder *dichter Braunstein*, derb, glasritzend, am Stahle Funken gebend, in Masse eisenschwarz mit geringem Glanze, in Pulver rothbraun, ist grösstentheils Manganoxydhydrat. Das Manganhyperoxyd hat weder Geruch noch Geschmack und verändert sich an der Luft nicht. Wird Weichman-

Digitized by Google

ganerz in verschlossenen Gefässen geglüht, so entwickelt sich anfangs etwas kohlens. Gas, indem der in geringer Menge vorhandene Kohlenstoff oxydirt wird, sodann aber viel reines Oxygengas, und das Superoxyd wird in Oxyd, oder bei starkem und anhaltendem Glühen in ein rothbraunes Pulver, in *Manganoxyd-Oxydul* = $\dot{M}n + \ddot{M}n$, verwandelt. Das gewöhnliche Graubraunsteinerz gibt mehr Wasser und weniger Oxygengas, und der dichte Braunstein mehr kohlens. Gas und Wasser, und nur zuletzt etwas Oxygen, aber sehr wenig. Nach Zenneck prüft man die Manganerze auf den Superoxydgehalt am besten mittelst Salzs. (Chlorprobe), oder mittelst Salzs. und Ammoniak (Chlorazotprobe). Das Hyperoxyd wird unter Oxygen-Entwicklung von Säuren zersetzt, und bei gewöhnlicher T. in Oxyd, in der Wärme aber unter stärkerer Oxygen-Entbindung in Oxydul umgewandelt, womit sich die Säuren verbinden. Schweflige Säure wird durch dasselbe ohne Gasentwicklung in Schwefels. und Unterschwefels. verwandelt, welche beide sich mit dem durch Desoxydation entstandenen Manganoxydul vereinigen; mit salpetriger Säure liefert es salpeters. Manganoxydul. Einfache metallische, oder nicht metallische leicht oxydirbare Stoffe mit Superoxyd gemengt, in günstige Verhältnisse versetzt, werden auf Kosten desselben oxydirt. Leicht oxydable Metalloxyde werden höher oxydirt. Werden vegetabilische oder animalische Stoffe, z. B. Zucker, Weinsäure, Oxalsäure, zu einem Gemenge des Superoxydes mit einer Säure zugesetzt, so werden jene durch Oxygenation zerstört, dieses desoxydirt und ein Manganoxydulsalz gebildet. Wird feingepulverter Braunstein in einem Gemenge von Alkoholdampf und atm. Luft schwach erhitzt, so wird jener lebhaft glühend zu Oxyd desoxydirt und der Alkohol in Essigs. verwandelt werden. Durch die atm. Luft, durch hoch oxydirte Körper, und insbesondere Säuren, und durch eigene theilweise Desoxydation wird das Superoxyd bei Gegenwart einer alkalischen Base in Mangansäure oder Übermangans. verwandelt. Aller dieser Eigenthümlichkeiten und seines natürlichen ziemlich häufigen

Digitized by Google

Vorkommens wegen wird der Braunstein vor ähnlichen Körpern sehr häufig zur Bereitung des Oxygens, des Chlors und ihrer Verbindungen, zum Färben der Glasflüsse (Amethyst), zum Malen auf Fayence und Porzellan, oder auch zum Entfärben des Glases in den Glashütten (das schwarze Eisenoxydul zu braunem Eisenoxyd umwandelnd), als sogenannte Glasseife *(Magnesia Vitrariorum)* u. dgl. m., benutzt. Er wird aber auch auf Seereisen dem Wasser zugesetzt, um dasselbe vor der Fäulniss organischer, darin enthaltener Substanzen zu schützen, und dient manchesmal als äusserliches und innerliches Arzneimittel.

345. Die *Mangansäure,* $\dot{\ddot{M}}n = 64{,}59 - 53{,}55\ Mn + 46{,}45\ O.$, wird gebildet, wenn gleiche Theile Mangansuperoxyd und Kali (und zwar, besser beim Zutritte der Luft) gelinde geglüht werden. Die geglühte graugrüne Masse, Scheele's *mineralisches Chamäleon,* gibt mit gekochtem destillirtem Wasser übergossen, eine grüne Lösung, welche aus kohlens. Manganoxydul, Ätzkali und mangans. Kali besteht, aus welcher das letztere durch Abdampfen im luftleeren Raume neben conc. Schwefels. in schönen grünen Krystallen anschiesst, welche aber an der Luft bald violett, dann roth, und sofort immer lichter wird, bis sie nach Abscheidung eines schwarzbraunen Pulvers ganz wasserklar erscheint. Durch Brunnenwasser und Säuren wird diese Veränderung schneller bewirkt.

346. Die *Übermangansäure,* von Mitscherlich im Jahre 1831 entdeckt, *Oxymangansäure,* $\dot{\dddot{M}}n = 139{,}18 - 49{,}70\ Mn + 50{,}30\ O.$, wird gebildet, wenn das grüne mangans. Kali mit Wasser behandelt wird, indem es in einen braunen krystallinischen Niederschlag, der Manganhyperoxyd-Kali ist, und in eine intensiv rothe übermangans. Kalilösung zerfällt, aus welcher man das intensiv rothe Salz durch Krystallisation in geraden rhombischen Prismen abscheiden kann. Die Mangans. theilt sich hier in zwei Theile, wovon der eine sein O. zum Theil an den andern abtritt, und, zu Manganhyperoxyd reducirt, mit dem Kali

Digitized by Google

den krystallinischen braunen Niederschlag bildet, der beim Auswaschen mit Wasser als Manganhyperoxydhydrat zurückbleibt, während der oxygenirte Theil der Mangans. mit dem Kali das genannte Salz darstellt. Die Säure lässt sich aber nach Mitscherlich nicht isolirt in conc. oder krystallinischer Gestalt darstellen, weil sie nach ihrer Trennung von den Basen bald ihre intensive rothe Farbe verliert, in Hyperoxydhydrat und O. zersetzt wird, und ihr O. überhaupt leichter abgibt, als das oxygenirte Wasser, daher auch gefärbte Stoffe schnell bleicht. Dessen ungeachtet will sie Fromherz in kleinen nadelförmigen, dunkel carminrothen Krystallen (nach Mitscherlich das Salz) dargestellt haben. Die übrigen *übermangans. Salze* sind grösstentheils löslicher als das übermangans. Kali, das 15—16 Th. W. zur Lösung bedarf, sind aber ebenfalls krystallisirbar und bleichen nur etwas schwächer, als die Säure selbst. Das übermangans. Kali bildet sich auch beim Aussetzen einer Auflösung des Chamäleons an die Luft, indem sie Kohlensäure anzieht, und beim Sättigungspuncte des überschüssigen Kali's roth wird. Durch kohlens. Wasser und durch Säuren überhaupt, geschieht diese Veränderung ebenfalls, sobald das freie Kali neutralisirt ist. Die übermangans. Kalilösung wird im verdünnten Zustande durch verdünnte Kalilauge und durch Erhitzung mit mangans. Kalilösung langsamer oder schneller durch mehrere Farbennüancirungen wieder grün, beim Zusatze einer Säure nachher abermals roth, jedoch mit Absetzung eines braunen Pulvers. Das krystallisirte übermangans. Kali besteht aus 70,53 $\dot{\dot{M}}n$ + 29,47 $\dot{K}$.

Das *Kohlenmangan*; der *Mangangraphit*, scheidet sich oft beim Erstarren des übergaren Gusseisens aus, und wird durch anhaltendes Glühen des Mangans mit Kohlen, als eine dem Graphite ähnliche, abfärbende, nur stärker glänzende Masse erhalten. Der Mangankönig enthält meistens, und die Manganerze sehr häufig Kohlenstoff. Das Mangan vereiniget sich unmittelbar mit Chlor unter Feuererscheinung zu *Manganchlorid*. Das *Manganchlorür* wird gewöhnlich durch Erhitzen einer eisenfreien salzs. Manganoxydullösung in verschlossenen Gefässen als eine blassnelkenbraune halbdurchsich-

Digitized by Google

tige, an der Luft zerfliessliche Masse erhalten. Das *Mangansuperchlorid* hat Dumas als eine purpurrothe Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser in Salzs., und schnell sich zersetzende Mangans. zerfällt. — Das *Schwefelmangan* oder das *Schwarzmanganerz, Schwarzerz*, Mn = 63,228 Mn + 36,772 S., findet sich natürlich als eine dunkelstahlgraue, zu einem grünlichbraunen Pulver zerreibliche Masse von blättrigem Gefüge, welche beim Glühen kein O. liefert; wird künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit einem Manganoxyd, oder durch Reduction des schwefels. Manganoxyduls mit Kohle, als eine grünliche zerreibliche Masse dargestellt, und mit wässrigen Säuren vermischt zur Bereitung von Schwefelwasserstoff verwendet. Von Pelletier ist das *Manganphosphorid*, und von Wöhler das gelbe gasförmige *Fluormangan* bereitet worden. Man kennt auch einige Legirungen desselben.

Zinn, *Stannum*, Sn = 73,5294.

347. Das *Zinn*, auch *Jupiter* genannt, ist seit den ältesten Zeiten bekannt, und wurde schon von den Phöniziern aus Spanien und England (Zinninsel) als Handelswaare ausgeführt. Es kommt aber in der Natur nie gediegen und rein, sondern am häufigsten oxydirt mit andern Metalloxyden, als Zinnstein, dann mit Schwefel im Zinnkies vor. Die reichsten Zinnwerke sind in Japan, in Ostindien, Mexico, Chili, in Spanien, England, Sachsen, Böhmen und in Sibirien. Das von Malacca soll das reinste, das von Banka und Mexico sehr rein, das in England selbst verwendete ebenfalls sehr rein seyn. Das von daher in Handel gesetzte Zinn ist jedoch nicht reiner, als das sächsische Zinn. Das Zinn wird im Grossen immer aus dem Zinnstein ausgeschieden. Nachdem dieser durch Pochen, Rösten und Schlemmen von den flüchtigen fremden Stoffen und der Gangart möglichst befreit worden ist, wird er im Kohlen- oder Flammfeuer, in Schacht- oder Flammöfen reducirt, und das ausgeschmolzene Zinn durch nochmaliges Schmelzen, meistens mit Zuschlag reichhaltiger Schlacken, gereiniget. Das leichtflüssige Zinn fliesst nämlich zuerst (als *grain-tin*) ab, und lässt die strengflüssigeren Legirungen von Zinn mit Arsen, Antimon, Eisen und Kupfer zurück, welche sodann bei wiederholter Säuerung ein bei weitem

Digitized by Google

unreineres Zinn *(ordinary-tin)*, das Blockzinn, liefern. Im Kleinen wird zerkleinertes Zinn mit verdünnter Salpeters. oxydirt, und das von der Säure getrennte reine Zinnoxyd mit Kohle und schwarzem Fluss reducirt. — Das *Zinn* hat eine silberweisse Farbe (zieht sie ins Blaue oder Graue, so enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon), einen starken Metallglanz, grosse Geschmeidigkeit (der Arsengehalt macht es weisser, aber zugleich härter) und etwas Klang. Es ist weich, lässt sich schneiden, zu sehr dünnen Platten (Zinnfolie, Staniol zum Belegen der Spiegel) ausdehnen, aber nicht zu feinem Draht ziehen; beim Biegen gibt es einen eigenen starken Laut (Geschrei des Zinns), welches vom Zerreissen des Zusammenhanges seiner Theile herrührt, und bei dem unreinen Zinn nur schwach, und mehr ein schnell sich wiederholendes Knistern ist (besonders bei Verunreinigung mit Blei und Kupfer); es hat einen hackigen Bruch (das mit Blei, Kupfer oder Eisen verunreinigte bricht leichter und mit körniger grauer Bruchfläche); beim Biegen oder Reiben theilt es den Fingern einen eigenen Geruch mit; sein spec. Gew. ist 7,285, nach dem Auswalzen 7,293; das käufliche hat gewöhnlich ein viel höheres, von 7,50 — 7,6. Es schmilzt bei 228° C., also weit unter der Rothglühhitze, wird aber kurz vorher so spröde, dass es sich pulvern lässt. Das Zinn ist nur in sehr starker Weissglühhitze flüchtig. Wird es im geschmolzenen Zustande auf eine Form von Stein oder Metall ausgegossen, so erscheint seine Oberfläche wie polirt und gleichsam amalgamirt (das mit Kupfer, Blei, Eisen verunreinigte hat eine matte Oberfläche mit noch matteren Flecken, die auf beginnende Krystallisation hinweisen). Wird es geschmolzen in eine hölzerne, mit Kreide ausgestrichene Büchse (*Granulirbüchse*) gegossen, bis zum Erstarren so schnell als möglich geschüttelt, hierauf die feineren Körner von dem gröberen Theile durch ein Sieb getrennt und sodann von den Unreinigkeiten durch Auswaschen mit Wasser gereiniget, so erhält man granulirtes Zinn, *Stannum granulatum;* wird es aber in einen erwärmten Mörser gegossen, schnell zerrieben

Digitized by Google

und das feinere Pulver von dem gröberen geschieden, das sodann durch Wiederholung desselben Verfahrens auch feiner dargestellt werden kann, so erhält man das gepulverte Zinn, *Pulvis Stanni.* Das Zinn wird auch mit den feinsten Raspeln gefeilt, *Stannum limatum, Limatura Stanni,* als Arzneimittel angewendet.

Reines Zinn muss sich in Salzs. ohne Rückstand vollständig auflösen. Das käufliche lässt gewöhnlich ein schwarzes Pulver zurück, welches die fremden Metalle (Blei, Kupfer, Wismuth) enthält, überdiess ist dieses, wie neuere Erfahrungen erweisen, immer etwas (0,001) arsenhaltig. Man findet die fremden Metalle, wenn man das Zinn mit Salpeters. digerirt und vollkommen oxydirt, in der von dem Oxyde durch das Filter getrennten Flüssigkeit. Versetzt man nämlich dieselbe mit 3—4 Th. Wasser, und es entsteht ein weisser Niederschlag, so enthält es Wismuth; wird sie hierauf durch schwefels. Kali oder Natronlösung weiss gefällt, so enthält es Blei; färbt sie sich durch im Überschuss zugesetzten Ammoniak blau, oder bewirkt eisenblaus. Kali einen braunen Niederschlag, so enthält es Kupfer; schlägt aber das eisenblaus. Kali dieselbe blau nieder, so ist es eisenhaltig; bringt kohlens. Kali darin einen weissen Niederschlag hervor, so enthält es Zink; bewirkt endlich Kalkwasser in der neutralisirten Flüssigkeit einen weissen Präcipitat, der getrocknet auf glühenden Kohlen nach Knoblauch riechende Nebel verbreitet, so ist es arsenhaltig. Der Arsengehalt kann aber auch durch Auflösen des Zinns in Salzs. und durch Untersuchung des entwickelten Hydrogengases, oder durch Prüfung der aus der Lösung sich ausscheidenden Flocken ausgemittelt werden. Man lässt zu demselben Zwecke das Zinn mit Salpeter verpuffen, löst die Masse in Salpeters. auf, und schlägt das Arsen aus der Flüssigkeit mit Silbersolution nieder, der braunrothe Niederschlag muss aber noch mit schwarzem Flusse geglüht werden, damit man das Arsen im metallischen Zustande bekommt.

348. Das Zinn hat eine ziemlich starke Verwandtschaft zum Oxygen, bleibt zwar an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur lange unverändert, bekommt aber endlich doch eine mattere Farbe, einen Stich ins Gelbe, welches ein beginnendes Anlaufen mit Regenbogenfarben zu seyn scheint; und überzieht sich an der Luft geschmolzen mit einem aschgrauen Häutchen, welches sich nach dem Abnehmen immer wieder erneuert, ein Gemenge von metallischem Zinn und Zinnoxyd ist, und bei höherer Temperatur ganz zu einem grauweissen Pulver verbrennt, welches Zinnasche genannt wird. In einer sehr hohen T. entzündet sich das Zinn in

Digitized by Google

Berührung mit der Luft, und verbrennt, wie Antimon, zu weissen Zinnblumen. Durch Säuren und Alkalien wird es ebenfalls oxydirt, und im oxydirten Zustande sodann nicht selten aufgelöst. Man unterscheidet aber drei Oxydationsstufen des Zinns, das Zinnoxydul, das Sesquioxyd des Zinns, und das Zinnoxyd oder die Zinnsäure. Nach Lindes wird das Zinn in der Siedhitze auch von vielen Salzlösungen angegriffen; so wird es ohne Fällung als Oxyd reichlich aufgelöst von Alaun, Salmiak und saurem schwefels. Kali; von salzs. Baryt und Kalk, von einfach und doppelt kohlens. und von schwefels. Kali, von schwefels. Natron, Bittersalz, Kochsalz, weins. Ammoniak-Kali und Borax-Weinstein wird es nur oxydirt und nicht gelöst; von zweifach weins. Kali, von weins. Kali und Natron, und von Kochsalz haltigem Salpeter wird es in Oxyd verwandelt, und als solches zum Theil auch aufgelöst. Die aus solchen zinnhaltigen Lösungen anschiessenden Salze sollen aber zinnfrei seyn.

Das *Zinnoxydul (Stannum oxydulatum, Oxydulum stannicum)*, Šn = 83,5294 — 88,028 Sn + 11,972 O., bildet sich, wenn Zinn mit wässriger Salzs. zusammentrifft, unter Hydrogengasentwicklung, und das in der Kälte langsam, in der Wärme schneller erzeugte Oxydul löst sich sogleich in der Salzs. auf; es erzeugt sich auch bei der Behandlung des Zinns mit verdünnter Schwefels. ebenfalls unter Hydrogengasentwicklung, und kann aus dem klees. Zinnoxydul durch gelindes Glühen in verschlossenen Gefässen, bis alle Gasentwicklung aufhört, rein dargestellt werden. Als weisses Hydrat erhält man es durch Fällung seiner Salzlösungen mit Alkalien; wird dieses bei abgehaltenem Luftzutritte mit Wasser anhaltend gekocht oder für sich erhitzt, so bekommt man ebenfalls reines wasserleeres Oxydul. Dasselbe erscheint entweder als eine schwarze Masse, oder als ein graues, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver von 6,66 spec. Gew., welches in der Glühhitze durch Kohle und kohlenhaltige Körper reducirt wird. In Säuren löst es sich schwerer auf, als das Hydrat, bildet aber damit, so wie dieses, die *Zinnoxydulsalze*, welche meistens ungefärbt oder gelblich, in Wasser theils unlöslich, theils löslich und krystallisirbar sind. Die löslichen haben einen unangenehm metallischen Geschmack. Die neutralen Salze zerfallen durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische. Reine, kohlens., bernsteins., benzoes. und eisenblaus. Alkalien schlagen seine Lösungen weiss nieder und das durch reine Alkalien gefällte Zinnoxydulhydrat ist im Überschusse von reinem Kali und Natron wieder löslich. Durch Hydrothions. und ihre Salze werden sie bräunlichschwarz, durch Goldauflösung violett oder purpurfarbig, durch Zink baumförmig metallisch gefällt. An der Luft ziehen diese Salze, und be-

Digitized by Google

sonders ihre Lösungen, begierig O. an, und sie desoxydiren die Oxydsalze des Eisens, Kupfers, Quecksilbers und Goldes.

Das von Fuchs kürzlich entdeckte *Sesquioxyd* von *Zinn* = $\dot{S}n$, wird aus einer mit Ammoniak neutralisirten salzsauren Zinnoxydullösung mittelst einer gesättigten salzs. Eisenoxydullösung bei 80° C. allmälig, als ein weisses, etwas weniges ins Gelbe fallendes Pulver gefällt, das in Salzs. gelöst mit Goldlösungen vollkommnen Purpur erzeugt und in Ätzammoniak ohne Rückstand löslich ist.

Das *Zinnoxyd, Zinnsäure (Stannum oxydatum, Acidum stannicum)*, $\dot{S}n$ = 93,5294 — 78,616 Sn + 21,384 O., kommt in der Natur als Zinnstein vor, und erzeugt sich beim Verbrennen des Zinns, oder durch allmälige Oxydation desselben bei der gewöhnlichen T. an der Luft, oder beim Aussetzen des Zinnoxyduls seines Hydrats, der Zinnoxydulsalze oder ihrer Lösungen an die Luft, ferner bei der Behandlung des Zinns mit Salpeters., beim Verpuffen desselben mit Salpeter, bei der Digestion des Zinns mit kaustischen Laugen u. s. f. Rein wird es entweder durch Glühen des, aus der salzs. Zinnoxydlösung mittelst reiner Alkalien gefällten [b]*Zinnoxydhydrates*, oder des durch verdünnte Salpeters. unter heftiger Einwirkung und Erzeugung von salpeters. Ammoniak gebildeten [a]*Zinnoxydhydrates* dargestellt. Das natürliche Zinnoxyd krystallisirt in Octaëdern, hat eine lichte, gelbliche oder dunkle, braune oder schwärzliche Farbe, und ein spec. Gew. von 6 — 7. Das künstliche reine Zinnoxyd ist ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelblich werdendes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches Lackmus nicht röthet, und in der Weissglühhitze durch Kohle und kohlenhaltige Körper zu reinem Zinn reducirt wird. Die beiden Hydrate erscheinen entweder als durchscheinende, weisse, leicht zerreibliche Massen, oder als weisse seidenglänzende Pulver, und röthen angefeuchtetes Lackmus. Das natürliche, das geglühte künstliche reine und das wässrige [a]Zinnoxyd verbinden sich entweder gar nicht, oder nur schwierig mit Säuren, während das [b]Zinnoxydhydrat in denselben leicht löslich ist. Dieses wird durch Behandlung mit Salpetersäure in [a]Zinnoxydhydrat verwandelt, und dieses wird umgekehrt durch concentrirte Salzs. zum Theil, und durch Glühen mit Alkalien ganz in [b]Zinnoxyd umgewandelt. Das Zinnoxyd verbindet sich nämlich mit den reinen und kohlens. Alkalien, und verhält sich zu den Salzbasen überhaupt wie eine schwache Säure, daher man diese Verbindungen *zinnsaure Salze* nennen kann; sie sind nur im basischen Zustande in Wasser löslich, und durch die meisten Säuren zersetzbar. Die *Zinnoxydsalze* erhält man gewöhnlich durch höhere

Digitized by Google

Oxydation der Zinnoxydulsalze. Die löslichen Zinnoxydsalze sind farblos, haben einen scharf metallischen Geschmack, sind schwerer krystallisirbar, werden durch Hydrothions. und ihre Salze schmutziggelb gefällt, und der Niederschlag ist in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich; Goldauflösung bewirkt keinen Niederschlag. Das Zinnoxyd schmilzt mit dem Glase und mit Bleioxyd zu einem milchweissen und undurchsichtigen *Schmelz, Email*, und wird als Zinnasche zum Poliren der aus harten Stoffen verfertigten Gegenstände benutzt.

349. Das *Zinn* verbindet sich im geschmolzenen Zustande unmittelbar *mit dem Phosphor* zu einem silberweissen, etwas dehnbaren Metallkorn. Mit dem Schwefel lässt sich das Zinn in drei Verhältnissen vereinigen, und zwar zu *Einfach-*, zu *anderthalb-* und zu *Doppelt-Schwefelzinn*. Das *doppelt Schwefelzinn, Zinnsulfid im maximum*, ist das *Musivgold (Aurum mosaicum s. musivum*, $\ddot{S}n = 113{,}7624 - 64{,}63\ Sn + 35{,}37\ S.$, welches auf vielfältige Art dargestellt wird, indem man entweder Zinnamalgam, oder Zinn, oder Zinnoxyd, oder Chlorzinn u. dgl. m., mit überschüssigem Schwefel erhitzt. So mengt man *a)* gleiche Theile Zinnfeile, Schwefel und Salmiak; *b)* 12 Th. Zinn mit 6 Th. Quecksilber, und dieses Amalgam mit 7 Th. Schwefel und 6 Th. Salmiak; *c)* 2 Th. Zinnoxydul und 1 Th. Schwefel; *d)* 10 Th. einfach Schwefelzinn, 5 Th. Schwefel und 4 Th. Salmiak, und lässt eines dieser Gemenge in einem Sublimirkolben oder verschlossenen Tiegel u. dergl. einige Stunden allmälich dunkelroth glühen. Das Musivgold bleibt hierbei immer am Boden des Gefässes, in Form einer goldglänzenden schuppigen Masse, zurück; manchmal sublimirt sich etwas davon in krystallinischen sechsseitigen Blättchen. Es fühlt sich fettig an, färbt stark ab, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Säuren unlöslich, löst sich in Königswasser und in kochender Ätzkalilauge, und zerfällt bei der Rothglühhitze in bleigraues Zinnsulfid und Schwefel. Man benutzt es gegenwärtig zum Bronziren, zur Goldfarbe des Holzes, zum Bestreichen des elektr. Reibzeuges u. s. w.; früher wurde es auch als Arzneimittel gebraucht. Mit dem Jod liefert das Zinn das röthlichbraune, leicht schmelzbare und flüchtige *Zinnjodid*. Mit dem Chlor bildet das Zinn ein Chlorür und ein Chlorid. Das *Zinnchlorür*, $\ddot{S}n\ddot{C}l = 117{,}7944$, erscheint beim Erhitzen des salzs. Zinnoxyduls unter abgehaltenem Luftzutritte als eine feste, graue, durchscheinende Masse, welche vor dem Glühen schmilzt, und in starker Hitze sich theilweise verflüchtigt und zersetzt. In Wasser wandelt sich das Zinnchlorür in *salzs. Zinnoxydul* um; man bereitet dieses Salz gewöhnlich durch Auflösen von metallischem Zinn in Salzs. mit Hülfe gelinder Wärme bis zur völligen Sättigung und Abdam-

Digitized by Google

pfen der Auflösung zur Krystallisation, wobei es in grossen farblosen Krystallen anschiesst, welche einen herben, unangenehm metallischen Geschmack haben, im trocknen Zustande ziemlich luftbeständig sind, bei vorwaltender Säure sich in Wasser leicht auflösen, im neutralen Zustande aber durch Wasser theilweise in saures, lösliches und in unlösliches, basisches, salzs. Zinnoxydul zerfallen. Ihre Lösung zieht schnell O. aus der Luft an, und wandelt sich (wenn nicht viele Säure vorwaltet, unter Abscheidung von basischem Salz) in salzs. Zinnoxyd um; sie desoxydirt auch andere Oxyde und Säuren, und das Oxydul setzt sich entweder als Sesquioxyd ab, oder wandelt sich ganz in Oxyd um. Es wird als innerliches Arzneimittel gebraucht, und äusserlich als Ätz- und Reizmittel benutzt. Übrigens ist seine Anwendung als Beize in der Färberei zu Lackfarben u. dgl. m. sehr ausgebreitet. Auch dient es als Reagens auf Goldoxyd (purpurfarbiger Niederschlag) und auf Sublimat (grauschwarzer Präcipitat). — Das *Zinnchlorid*, Libav's *rauchender Geist (Spiritus fumans Libavii)*, $SnCl^2 = 162{,}0594$, erzeugt sich beim Verbrennen des Staniols in Chlorgas, worin es bei gewöhnlicher T. sich entzündet und mit rothem Lichte verbrennt, bei der Absorption von Chlorgas durch Zinnchlorür, welche bei höherer T. ebenfalls mit Feuererscheinung stattfindet, bei der Destillation von zertheiltem Zinn oder Zinnamalgam mit Quecksilbersublimat im Überschuss, und beim Erhitzen des concentrirten salzs. Zinnoxyds mit Vitriolöl in verschlossenen Gefässen, wobei jedoch die Vorlagen immer sehr kalt gehalten werden müssen. Das Zinnchlorid ist eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit von 2,25 spec. Gew., welche sehr flüchtig ist, einen stechend erstickenden Geruch hat, an der Luft stark dampft, ätzend wirkt mit $^1/_3$ Th. Wasser vermischt *fest* und butterartig wird, daher *Zinnbutter, Butyrum Stanni*, mit mehr Wasser aber das *flüssige salzs. Zinnoxyd* darstellt. Dieses wird gewöhnlich durch Auflösen des Zinns in Königswasser, oder durch Oxydation des salzs. Zinnoxyduls bereitet, krystallisirt schwierig in kleinen Krystallen, und fällt die Goldauflösung nicht. Es wird ebenfalls in der Färberei als Beize gebraucht. Wird Zinnfolie im Bromdampfe erhitzt, so verbrennt es darin zu *Zinnbromid*. Mit den übrigen einfachen nicht metallischen Stoffen, das Selen ausgenommen, ist das Zinn noch nicht verbunden worden; aber mit andern Metallen legirt sich das Zinn sehr gerne. So erhält man bei der Reduction des Zinnoxydes mit schwarzem Fluss gewöhnlich ein *kaliumhaltiges Zinn*, und das *käufliche Zinn* enthält, wie schon erwähnt wurde, *mehrere Metalle*. Mit dem Antimon verbindet sich das Zinn bei der Reduction des Schwefelantimons und der *Regulus Antimonii jovialis* war früher officinel. Das *Pewter* der Engländer (zu Trinkgeschirren) enthält $^1/_{10}$ Antimon mit 1 Proc. Wismuth und 4 Proc. Kupfer.

Digitized by Google

Wismuth, *Bismuthum*, Bi = 88,6918.

350. Das *Wismuth*, auch *Markasit*, *Aschblei*, *Marcasita* genannt, war schon den Alten bekannt, wurde aber häufig mit Antimon, Zinn und Blei verwechselt, bis es im J. 1529 von Agricola, und genauer im achtzehnten Jahrhunderte durch Stahl, Dufay, Pott u. a. als ein eigenthümliches Metall erkannt wurde. Es kommt in der Natur meistens gediegen, dann als Wismuthglanz, Kupferwismutherz, Nadelerz, Silberwismutherz, Tellurwismuth und Wismuthocher, aber nicht sehr häufig, vor. Das gediegene Wismuth wird im Grossen durch Schmelzen, eine Art Saigerung, von der Gangart und den schwerflüssigen Metallen zum Theil gereiniget und in Handel gesetzt. Chemisch reines Wismuth bereitet man sich durch Auflösen des gewöhnlichen in Salpetersäure, durch Fällen der Lösung mit Wasser und gelindes Glühen des basischen Salzes mit Kohle und schwarzem Fluss. Das *Wismuth* hat eine silberweisse, ins Röthliche spielende Farbe, viel Glanz, ein blättriges Gefüge, grosse Neigung, in regelmässigen Octaëdern und Würfeln zu krystallisiren, und ein spec. Gew. = 9,83 — 9,85. Es ist hart, wenig klingend, nicht sehr spröde, lässt sich zwar pulvern, ist aber auch bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnbar (lässt sich fletschen); es schmilzt lange vor dem Glühen bei 249° C., dehnt sich beim Erstarren so stark aus, dass es nicht selten die Glasröhren sprengt. Es verflüchtiget sich in der Weissglühhitze. Es löst sich in Salpetersäure leicht und vollständig auf, die mit Wasser stark verdünnte, vom Niederschlag getrennte Auflösung, enthält nebst etwas Wismuthoxyd, die das Wismuth allenfalls verunreinigenden Metalle. Daher kann man deren Gegenwart durch die entsprechenden Reagentien in dieser Lösung ausmitteln. Das metallische Wismuth wird zur Bereitung des basisch salpeters. Wismuthoxydes gebraucht, wobei seine gewöhnliche Verunreinigung mit Eisen und Arsenik ziemlich gleichgültig ist, da diese Metalle in der Auflösung zurückbleiben.

351. Die V. des Wismuths zum O. ist ziemlich gross; es

Digitized by Google

verliert an der Luft bei der gewöhnlichen T. seinen Glanz, beim Schmelzen an derselben verwandelt es sich in ein dunkelgraubraunes Pulver, in *Wismuthasche (Cinis Bismuthi)*, einem Gemenge von Wismuthoxyd mit fein zertheiltem metallischen Wismuth, oder nach Berzelius *Wismuthsuboxyd;* bei der Weissglühhitze verbrennt das Wismuth in Berührung mit der Luft mit schwacher blassblauer Flamme, unter Bildung eines weissen geruchlosen Rauches, welcher sich an kalte Körper als ein gelbliches, lockeres Pulver, *Wismuthblumen (Flores Bismuthi)* genannt, anlegt, und welcher Wismuthoxyd ist. Dasselbe Oxyd erhält man beim anhaltenden Erhitzen der Wismuthasche, und es bildet sich auch beim Auflösen des Wismuths in Salzs. unter Hydrogengasentwicklung, in heisser Schwefels. unter Entwicklung von schwefligs. Gas, in mässig concentrirter Salpeters. unter Salpetergasentbindung. Simon hat auf electro-chemischem Wege ein *schwarzes Pulver* dargestellt, welches *eine niedrigere Oxydationsstufe* des Wismuths, und zwar jenes Oxyd seyn soll, das sich auf trocknem Wege beim Behandeln des Wismuthoxydes mit phosphors. Ammoniak - Natron im Reductionsfeuer des Löthrohrs leicht erzeugt. Man kennt aber gegenwärtig nur zwei Oxydationsstufen des Wismuths genau, das Oxyd und das Superoxyd desselben. — Ersteres kommt als Wismuthocher in der Natur vor, man erhält es rein durch Glühen des basisch salpeters. Wismuthoxydes an der Luft. Das reine *Wismuthoxyd*, Bi = 98,6918 — 89,87 Bi + 10,13 O., ist ein gelbes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und braun wird, in der Rothglühhitze zu einem durchsichtigen gelblichgrünen Glas von 8,21 (nach Schwartz 8,968) spec. Gew. schmilzt, und sich in starker Weissglühhitze (Wismuthblumen) verflüchtiget. Es wird schon bei gelinder Glühhitze mit Kohle und kohlenhaltigen Körpern reducirt. Das *Wismuthoxydhydrat*, ein weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sein Wasser verliert, erhält man beim Fällen der Wismuthoxydsalzlö-

Digitized by Google

sungen mit reinem Kali. Die *Wismuthoxydsalze* sind ungefärbt, theils löslich, theils unlöslich in Wasser; die löslichen zerfallen durch Zusatz von viel Wasser gewöhnlich in saure, leicht lösliche und basische schwer lösliche Wismuthoxydsalze. Die Lösungen dieser Salze werden durch reine, kohlens. und eisenblaus. Alkalien weiss, durch Gallusaufguss gelb, durch Hydrothions. und ihre Salze dunkelbraun, und durch Kupfer, Kadmium und Zink metallisch gefällt. — Das *Wismuthsuperoxyd* wurde zwar schon von Bucholz und Brandes, wie es scheint, erzeugt, indessen ist die Entdeckung desselben dennoch A. Strohmeyer zuzuschreiben, welcher dasselbe im J. 1833 durch länger unterhaltenes Kochen des nach der oben angegebenen Weise bereiteten reinen Wismuthoxydes mit einer Auflösung von Chlorkali oder Chlornatron bereitet, und durch Auswaschen mit Wasser, durch Behandeln mit überschüssiger mässig verdünnter reiner Salpeters., sodann durch abermaliges Auswaschen mit Wasser und durch Trocknen in gelinder Wärme rein dargestellt hat. Das *Wismuthsuperoxyd*, $\ddot{Bi} = 85{,}507\ Bi + 14{,}493\ O.$, ist ein schweres, dunkelbraunes, dem Bleisuperoxyd ganz ähnliches Pulver, welches bei einer dem Siedpuncte des Quecksilbers nahe kommenden T. in gelbes Oxyd und O., durch Hydrogen bei sehr gelinder Hitze in gelbes Oxyd und Wasser zersetzt wird, mit Kohlenpulver, Zucker oder andern kohlenhaltigen Körpern erhitzt, mit Rücklassung eines Gemenges von Metall und gelbem Oxyd verglimmt; mit Schwefel erhitzt, schwefligsaures Gas entwickelt, und sich in Schwefelwismuth umwandelt; von Oxygensäuren unter Oxygengasentwicklung nur mit Hülfe der Wärme angegriffen wird, und von Salzs. schon in der Kälte unter Chlorentwicklung aufgelöst, von Hydriods. aber unter Ausscheidung von Jod in Jodwismuth umgewandelt wird. Es verbindet sich nicht mit Alkalien.

352. Das *basisch salpetersaure Wismuthoxyd, der salpetersaure Wismuth-Niederschlag, das Wismuthweiss, spanisches Weiss, Schmink-Weiss, Nitras Bismuthi praecipita*

Digitized by Google

tus, Bismuthum subnitricum, Subnitras bismuthicus, Bismuthum nitricum praecipitatum, Bismuthum oxydatum album, Cosmeticum Clavii, Magisterium Bismuthi, Marcasita alba hispanica; Blanc d'Espagne, besteht nach Grouvelle aus 81,37 $\dot{B}i + 13{,}97\ \ddot{\dot{N}} + 4{,}66\dot{H}$, nach M. Gewichten scheint es aus $2\frac{1}{2}\dot{B}i + \ddot{\dot{N}} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt zu seyn. Das von Duflos dargestellte, bestand aus $80{,}00\dot{B}i + 13{,}58\ddot{\dot{N}} + 6{,}42\dot{H}$, oder aus $1\frac{1}{3}\dot{B}i + \ddot{\dot{N}} + 3\dot{H}$. Es wurde im siebzehnten Jahrhunderte von Lemery als Geheimmittel bereitet und verkauft, dessen Bereitung und Zusammensetzung im achtzehnten Jahrhunderte, und genauer erst in der neuesten Zeit bekannt wurde. Es kommt in der Natur nicht vor, und wird immer durch Auflösen des zerstossenen Wismuths in reiner verdünnter Salpetersäure, Zerlegen der schnell filtrirten Lösung mit einer reichlichen Menge (aber nicht zu viel, ungefähr 30 Th. auf 1 Th. Metall) destillirten Wassers, sorgfältiges Aussüssen des erhaltenen Niederschlages, und durch Trocknen desselben im Schatten bereitet, und an einem dunklen Orte aufbewahret. Die rückständige saure Flüssigkeit enthält wol Wismuth, ist aber mit den fremden Metallen verunreiniget, und daher nicht weiter verwendbar. Nach Duflos erhält man es in grosser Menge und stets gleich gut, wenn man 1 Th. krystallisirtes neutrales salpeters. Wismuth mit 20—24 Th. heissen Wassers zerlegt. Das basisch salpeters. Wismuth bildet gerne sehr feine, seidenglänzende Nadeln, welche ein weisses, zartes, geruch- und fast geschmackloses, in Wasser nur schwer lösliches Pulver liefern. Es wird im Sonnenlichte schmutziggrau oder bräunlich, was aber nach Klaproth nur vom silberoxydhaltigen Salze gelten soll; in der Glühhitze wird es zersetzt und in reines Oxyd umgewandelt. In Salpeters. und Salzs. ist es leicht auflöslich. Es wird als Arzneimittel angewendet, und wurde früher häufig als Schminke benutzt. Das käufliche soll öfter mit Bleiweiss und mit Stärkmehl verfälscht seyn. Ersteres verursacht beim Auflösen in reiner Salpeters. ein Aufbrausen (kohlens. Gas), und die durch Ko-

Digitized by Google

chen mit Ätzkali vom Wismuthoxyde getrennte Lösung zeigt die Gegenwart des Bleioxydes durch ihre Wirkung auf die Reagentien an. Das Stärkmehl wird sich durch Jod blau färben, und somit leicht auffinden lassen.

353. Das gepulverte Wismuth entzündet sich von selbst in Chlorgas, und verbrennt mit bläulicher Flamme zu einer bräunlich oder graulichweissen krystallinischen, leicht schmelzbaren und flüchtigen Masse, zu *Wismuthchlorid*, $\dot{B}i\ddot{C}l^3$, welches wegen seiner *Dickflüssigkeit* im geschmolzenen Zustande auch *Wismuthbutter*, *Butyrum Bismuthi*, heisst, und in Wasser, in salzsaures Wismuthoxyd umgewandelt wird, das mit viel Wasser in ein zartes, schneeweisses, schwer lösliches, basisches und in ein leicht lösliches, sehr saures Salz zerfällt. Das oft in perlmutterglänzenden Schuppen niederfallende basische salzsaure Wismuthoxyd war früher unter dem Namen *Magisterium Marcasitae* officinell, und wird noch jetzt als *Perl-Weiss (blanc de perle)* zur Schminke verwendet. Die Verbindungen des Wismuths mit den übrigen einfachen nicht metallischen Stoffen, das *Schwefelwismuth*, $\dddot{B}i$, welches natürlich als *Wismuthglanz* nicht selten in rhombischen Säulen krystallisirt vorkommt, schwerer als das Metall schmilzt, und beim Erstarren sich noch mehr ausdehnt, als dieses, ausgenommen, haben kein besonderes Interesse für den Arzt und Apotheker. Mit den Metallen legirt sich das Wismuth leicht, und sein Hinzukommen macht die Metallmischungen gewöhnlich leichtflüssig, daher zum Löthen, zu Abdrücken u. dgl., ganz besonders geeignet.

Blei, *Plumbum*, Pb = 129,4498.

354. Das *Blei*, *Saturnus*, ist seit den ältesten Zeiten bekannt, und findet sich im Mineralreich sehr häufig, jedoch sehr selten gediegen, meistens als Schwefelblei im Bleiglanz und in einigen andern Schwefelmetallen; als Selenblei, als Chlorblei im Hornblei, und als Bleioxyd-Chlorblei schon nicht so häufig; eben so als freies Oxyd; dieses

Digitized by Google

kommt aber in vielen Bleioxydsalzen, als in kohlens., phosphors., schwefels., thonsauren, arseniks., chroms., molybdäns. und wolframs. Bleioxyde vor. Das metallische Blei wird im Grossen aus dem Bleiganze dargestellt, indem man denselben entweder durch Rösten in Rösthaufen, Röststätten oder Röstöfen von einem Theil Schwefel trennt, und das zurückbleibende mit schwefels. Bleioxyd und unzersetztem Schwefelblei vermengte Bleioxyd in Flamm- oder Schachtöfen mit Kohle, und gewöhnlich mit Zusatz von Kalk schmilzt, wobei das Blei abfliesst, und die mit unzersetztem Schwefelblei (Bleistein) zurückbleibenden Schlacken durch wiederholtes Rösten und Ausschmelzen zu Gute gebracht werden; oder indem man ihn sogleich mit Gusseisen, Abgängen von metallischem Eisen, oder mit einem Eisenerze glüht. Das auf diese Weise bereitete Blei heisst *Werkblei*, zum Unterschiede von dem aus dem kohlens. Bleioxyde und der Glätte ebenfalls in Schacht- und Flammöfen mit Kohle und Kalkzusatz ausgeschmolzenen Blei, welches *Frischblei* genannt wird. Das *käufliche Blei* ist gewöhnlich mit Kupfer und Eisen verunreinigt, und enthält bisweilen eine Spur von Silber (von Bleiglanz oder von der silberhaltigen Glätte). *Reines Blei* erhält man im Kleinen durch Glühen von, durch wiederholte Krystallisation gereinigtem, salpeters. Bleioxyd in einem irdenen Tiegel bis zur völligen Zerstörung der Salpeters., und durch Reduction des reinen Oxydes mit Kohle oder schwarzem Fluss, oder durch Glühen des aus einer Bleizuckerlösung gefällten und gut ausgewaschenen schwefels. Bleioxyds mit $\frac{1}{8}$ Kohle und $\frac{1}{2}$ Pottasche.

355. Das *reine Blei* hat eine bläulichgraue Farbe, starken Glanz, krystallisirt leicht beim langsamen Erkalten in vierseitigen Pyramiden, ist weich, färbt stark ab, hat auf Papier und Leinen einen graphitähnlichen Strich, lässt sich mit dem Messer leicht schneiden, unter dem Hammer oder zwischen Walzen zu dünnen Platten ausdehnen, aber nicht zu feinem Draht ziehen, hat sehr wenig Elasticität und Klang, und knirscht nicht beim Biegen. Sein

Digitized by Google

spec. Gew. ist = 11,445, das des unreinen ist = 11,352. Es schmilzt schon bei 262° C., verdampft bei heftiger Rothglühhitze, und siedet in der Weissglühhitze.

Das metallische Blei wird zu Bougien verwendet, und das Bleioxyd und seine Verbindungen mit anorganischen und organischen Säuren werden häufig als Arzneimittel, besonders äusserlich, angewendet. Im gemeinen Leben und in den Künsten wird das metallische Blei vielfältig benutzt, zu allerlei Geräthschaften, zu Wasserleitungsröhren, in Platten zum Dachdecken, zu den Kammern in Schwefelsäurefabriken, zur Verfertigung der Flintenkugeln, des Schrotes (englisches mit Arsenik), zum Probiren der Silber- und Goldmünzen, zur Darstellung der Bleioxyde, des Email u. dgl. m. Zu Kochgeschirren oder pharmaceutischen Apparaten ist dieses Metall sammt seinen Legirungen unzulässig, indem es sich sehr leicht oxydirt, als Oxyd leicht auflöst, und sehr giftig ist, auch der Gebrauch der mit Bleioxyd verglasten Töpferwaaren sollte sehr beschränkt werden, um so mehr, da die bei ihrer Verfertigung entwickelten Bleidämpfe der Gesundheit der Töpfer selbst ausserordentlich grossen Nachtheil verursachen, und man sich leicht anderer wohlfeiler und unschädlicher Verglasungsmittel bedienen kann. Das reine Blei ist in Salpeters. vollständig löslich, und wird aus dieser Lösung durch schwefels. Natron vollständig als schwefels. Bleioxyd gefällt; zeigt daher die abfiltrirte Flüssigkeit eine Gegenwirkung auf Alkalien, so enthält das Blei fremde Metalle.

350. Das Blei überzieht sich bei gewöhnlicher T. an der Luft ziemlich schnell mit einem grauen Häutchen, in feuchter Luft und in lufthaltigem Wasser wird es oberflächlich allmälig in weisses kohlens. Bleioxyd umgewandelt; wird es aber an der Luft geschmolzen, so bedeckt es sich mit einer grauen Haut, und wird durch Entfernung derselben bei beständiger Erneuerung der metallischen Oberfläche in ein gelbgraues Pulver, in *Bleiasche (Cinis Plumbi)* verwandelt, welche nach Berzelius *Bleisuboxyd*, nach Proust ein Gemenge von gelbem Oxyd mit Metall ist, und bei fortgesetztem Erhitzen an der Luft ganz in gelbes Bleioxyd umgewandelt werden kann. Wird das Blei unter Luftzutritt bis zum Verdampfen erhitzt, so verbrennt es mit weissem Lichte sogleich zu gelbem Oxyd. Dieses *gelbe Bleioxyd*, auch *Bleikalk*, *Bleigelb*, *Mas-*

Digitized by Google

sikot (Oxydum plumbicum, Plumbum oxydatum citrinum, Cerussa citrina) genannt, heisst im halb verglasten Zustande *Bleiglätte (Lithargyrum)*, im verglasten Zustande aber *Bleiglas (Vitrum Plumbi)*, Pb = 139,4498 — 92,829 Pb + 7,171 O., war als Glätte schon den Alten bekannt, wurde aber im reinen Zustande erst im fünfzehnten Jahrhunderte dargestellt. Man erhält das Massikot durch anhaltendes, aber schwaches Glühen des Metalles oder der Bleiasche unter Luftzutritt; denn erreicht die Glühhitze den Schmelzpunct des Oxydes, so erhält man Glätte, oder bei längerer Dauer derselben selbst ganz verglastes Oxyd. Es wird im Grossen in eigenen Flammöfen mit langen, etwas ausgehöhlten Herden, über welche die Flamme streicht, gewonnen; im Kleinen wird es aber auch durch Glühen des Bleioxydhydrates oder des salpeters. Bleioxydes dargestellt. Das *Bleioxyd* hat eine gelbe Farbe, einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, wenn es geritzt oder gerieben wird; liefert auch ein rothgelbes Pulver, das beim Erhitzen vorübergehend bräunlich wird. Im halb geschmolzenen Zustande dem Erstarren überlassen, gibt es eine gelblichweisse oder röthliche, glänzende, aus biegsamen Blättchen oder Schuppen bestehende Masse, welche im Grossen beim Abtreiben des silber- oder goldhaltigen Bleies als Nebenproduct gewonnen wird, und nach der Farbe entweder *Silberglätte (Argyritis, Lithargyrum argenteum)*, oder *Goldglätte (Chrysitis, Lithargyrum aureum)* heisst. Lässt man aber in vollkommenem Flusse befindliches Bleioxyd erkalten, so erhält man ein schweres honiggelbes, oder feuerrothes durchsichtiges Glas. Das gelbe Bleioxyd hat ein spec. Gew. von 9,500, ist nur in sehr starker Glühhitze flüssig und wird durch Kohle in der Glühhitze zu metallischem Blei reducirt. Wird ein wässriges Bleioxydsalz mit reinem Alkali gefällt, so erhält man dieses Oxyd in Verbindung mit Wasser in Gestalt eines weissen Pulvers, als *Bleioxydhydrat*, PbḢ = 150,0977 — 92,54 Pb + 7,46 Ḣ. Nach den Versuchen und Beobachtungen von Guiton Morveau, Wetzlar u. A., wird sowol dieses Hydrat als das reine Oxyd von

Digitized by Google

reinem und gemeinem Wasser entweder als solches oder als kohlens. Salz aufgelöst, nach Tunnermann u. A. sind aber diese Angaben unrichtig, indem nur salzs. Salze haltiges Wasser etwas Bleioxyd auflöst, daher auch Dumas zum Schutze der bleiernen Wasserleitungsröhren in bestimmten Entfernungen Eisen in denselben befestiget, welches die Oxydation und Auflösung von ihnen ablenkt. Das Bleioxyd wird als Glätte zur Bereitung der Bleisalze und der Bleipflaster benutzt. Die Verunreinigung derselben mit Kupferoxyd erkennt man durch die blaue Farbe des damit digerirten Ammoniaks, die übrigen derselben vielleicht beigemengten Metalloxyde werden in ihrer Lösung in Salpeters., welche leicht und vollständig von Statten geht, ohne Schwierigkeit entdeckt. Das gelbe Bleioxyd zieht schon an der Luft Kohlensäure an, und bildet mit dieser und den übrigen Säuren, zu welchen es ebenfalls ziemlich grosse V. äussert, die *Bleioxydsalze*, welche gewöhnlich farblos und schwer, in Wasser theils löslich, theils unlöslich, und im ersteren Falle von widerlich süssem zusammenziehenden Geschmack und giftig sind. Die Lösungen derselben werden von reinen und kohlens. Alkalien weiss gefällt, und der Niederschlag ist bei grossem Überschusse von reinem Alkali wieder löslich; die phosphors. Salze, die Schwefels. und schwefels. Salze schlagen sie auch weiss nieder, das gefällte schwefels. Bleioxyd ist sodann weder in Wasser, noch in Salzs. und Salpeters. löslich (daher sind schwefelsaures Kali, Natron, Magnesia die vorzüglichsten Gegengifte der Bleisalze), in Ätzkalilauge löst es sich aber auf; Schwefelwasserstoff fällt Bleisalzlösungen braunschwarz, Hydriodsäure und hydriodsaure Salze pomeranzengelb, Salzs. und salzs. Salze in etwas concentrirtem Zustand weiss; einsenblaus. Alkalien bewirken damit einen weissen und Gallusaufguss, einen gelblich weissen Niederschlag. Zink, Kadmium und Zinn schlagen daraus das metallische Blei in Dendriten nieder. Vor dem Löthrohre auf der Kohle mit Natron geschmolzen, liefern alle Bleisalze ein Bleikorn und beschlagen die Kohle gelb.

Digitized by Google

Dass sich das gelbe Bleioxyd auch mit Alkalien verbindet, zeigt die Löslichkeit desselben in den alkalischen Laugen, übrigens lässt es sich ebenfalls auf trocknem Wege leicht mit denselben vereinigen. Mit den Erden und mit andern Metalloxyden bildet das Bleioxyd auf trocknem Wege leichtflüssige Zusammensetzungen, und ist daher ein sehr häufig gebrauchtes Fluss- und Verglasungsmittel.

357. Das *rothe* oder *zweite Bleioxyd*, das *Bleideutoxyd*, das *Bleihyperoxydul*, *Oxydum Plumbi rubrum*, *Plumbum hyperoxydulatum*, *Superoxydum plumbosum*, *Minium*, $\ddot{P}b$ = 288,8996, nach Dumas = $2\dot{P}b + \ddot{P}b$, war wahrscheinlich schon den Alten bekannt, und wurde schon im dreizehnten Jahrhunderte im Grossen bereitet; in der Natur kommt es nur selten vor. Es bildet sich beim gelinden und anhaltenden Glühen des gelben Bleioxydes unter Luftzutritt, und wird daher im Grossen in den sogenannten Mennigbrennereien erhalten, indem man Massikot oder fein geschlemmte Glätte entweder unter öfterem Umrühren einer 36—48 Stunden dauernden schwachen Dunkelrothglühhitze in offenen Gefässen aussetzet, oder bis zum Hellrothglühen erhitzt, das Feuer entfernt, die Züge des Ofens schliesst, und sehr langsam abkühlen lässt. Die *Mennige* ist ein schweres scharlachrothes, durch einen Rückhalt von Massikot gewöhnlich gelblichrothes Pulver, welches am Lichte sich bräunt, beim Erhitzen vorübergehend dunkler wird, in der Glühhitze zu Oxyd desoxydirt wird, geschmacklos, in Wasser unlöslich ist, in vollkommenen Säuren in Oxyd, das sich auflöst, und in Hyperoxyd, das zurückbleibt, zerfällt; und vor dem Löthrohr mit Kohle und Fett vollkommen reducirt wird. Sie wird zur Bereitung des Mennig-Mutterpflasters u. s. w. verwendet, und auch als Malerfarbe, bei Glasuren u. s. f., benutzt. Sie muss sich in verdünnter Salpeters. und in concentrirter Essigs. ohne Rückstand auflösen. Ziegelmehl und andere ähnliche Verunreinigungen bleiben dabei ungelöst zurück; ein selbst geringer Kupferoxydge-

Digitized by Google

halt wird sich in der Auflösung durch das Blauwerden mittelst Ammoniak erkennen, die übrigen Metalloxyde werden aber durch die entsprechenden Reagentien leicht in derselben sich auffinden lassen.

358. Das *braune* oder *dritte Bleioxyd*, das *Bleihyperoxyd*, *Plumbum hyperoxydatum*, *Superoxydum plumbicum*, $\dot{P}b = 149{,}4498$, wurde von Scheele im J. 1777 zuerst dargestellt, und wird durch Behandlung der Mennige mit conc. Salpetersäure oder mit verdünnter Essigs. und Auswaschen des ungelösten Rückstandes mit Wasser erhalten. Das braune Bleioxyd ist ein dunkelbraunes oder flohfarbenes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Sonnenlicht und durch Glühhitze desoxydirt wird, und durch leicht oxydirbare Stoffe, wie Phosphor, Schwefel, schweflichte Säure u. s. w., oft schon bei gewöhnlicher T., beim Reiben oder bei Berührung mit Vitriolöl, unter Explosion und Feuererscheinung einen Theil Oxygen verliert. Es wird zur Reinigung anderer Gasarten und Flüssigkeiten von schweflichts. Gas verwendet.

359. Das *salpeters. Bleioxyd*, *Nitras Plumbi s. plumbicus*, $\dot{P}b\ddot{\dot{N}} = 206{,}1534$, wird durch Krystallisation einer Bleioxydlösung in Salpetersäure in ungefärbten Tetra- und Octaëdern erhalten, welche in kalten Wasser schwer, in 8 Th. kochenden Wasser leicht und vollkommen löslich sind, im Feuer aber unter Zurücklassung von Bleioxyd zerstört werden. Durch Schwefels., Salzs. und Hydrothionsäure wird dieses Salz auf die schon bekannte Weise zerlegt, und die in solchen Flüssigkeiten durch dasselbe bewirkten Niederschläge dienen umgekehrt zur Nachweisung der Gegenwart dieser Säuren. Durch Ammoniak werden aus der salpeters. Bleioxydlösung mehrere basische Salze in Gestalt weisser Pulver gefällt.

360. Wird Bleioxyd mit Kohle oder Cyanblei, oder ein organisch-saures Bleisalz für sich in verschlossenen Gefässen der Glühhitze ausgesetzt, so erhält man ein schwarzes, zuweilen pyrophorisches, und beim Erhitzen an der Luft verglimmendes Pulver, welches *Koh-*

Digitized by Google

lenblei ist. — Das *kohlensaure Bleioxyd, Carbonas Plumbi s. plumbicus, Plumbum carbonicum, Magisterium Plumbi,* $\dot{P}b\ddot{C} = 167{,}0935$, ist seit dem fünfzehnten Jahrhunderte unter dem Namen *Bleiweiss (Cerussa)* bekannt, und kommt in der Natur als Weissbleierz, Bleispath vor. Es wird durch Zerlegung eines wässrigen, gewöhnlich basischen Bleioxydsalzes mit Kohlensäure oder einem kohlensauren Alkali (Kalk, Kali, Natron oder Ammoniak) durch Auswaschen und durch Trocknen des Niederschlages dargestellt. Das gewöhnliche, im Grossen durch Oxydation von reinen Bleiplatten in den Dämpfen einer, in der Essiggährung begriffenen Flüssigkeit dargestellte Bleiweiss, enthält noch etwas basisch essigs. Bleioxyd und soll gerade dadurch zur Bereitung von Bleipflastern und selbst zur Malerfarbe geeigneter seyn. Überdiess ist dieses aber oft mit Kreide oder Schwerspathpulver vermengt, und lässt letzteres beim Auflösen in Salpeters. zurück. Das natürliche kohlens. Bleioxyd findet sich in weissen demantglänzenden, rhombischen, sechsseitigen Säulen oder Pyramiden krystallisirt, und hat ein spec. Gew. von 6,255. Das künstliche kohlens. Bleioxyd wird entweder als ein weisses, zartes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, oder als eine lose zusammenhängende, schwere, erdige Masse erhalten. Dieses Salz verliert im Feuer seine Säure, und wird vor dem Löthrohre auf der Kohle reducirt. — Das *Cyanblei* wird durch Zerlegung von blaus. Kalk mittelst essigs. Bleioxyd, als ein weisses Pulver gefällt, welches beim Glühen unter Ausschluss der Luft Kohlenstoffblei liefert. — Wird ein kohlenstickstoffs. Alkali mit einem Bleioxydsalz gefällt, so erhält man ein hochgelbes krystallinisches Pulver, welches durch den Schlag explodirt, *kohlenstickstoffs. Bleioxyd* ist, und nach Liebig statt Knallquecksilber verwendet werden kann.

361. *Bleiphosphorid* erhält man auf nassem Wege durch Fällung eines Bleisalzes mit Phosphorwasserstoffgas, auf trocknem Wege beim Erhitzen von Blei und Phosphor in verschlossenen Gefässen, als eine bläulich-

Digitized by Google

weisse, silberglänzende, weiche und etwas dehnbare Masse, die an der Luft schnell anläuft, nicht so leicht flüssig ist, wie Blei, und in starker Hitze allen Phosphor fahren lässt. Mit der Phosphorsäure bildet das Bleioxyd saure, neutrale und basische Salze, wovon das $\frac{2}{3}$ phosphors. Bleioxyd mit Chlorblei als Grün- und Braun-Bleierz in der Natur vorkommt. Das *einfach phosphors. Bleioxyd, Phosphas plumbi s. plumbicus, Plumbum phosphoricum*, $\dot{Pb}\ddot{\dot{P}} = 308.1306$, wird aber als Arzneimittel benutzt und zur Bereitung des Phosphors verwendet. Man bereitet es entweder durch Zerlegung einer heissen wässrigen salzs. Bleioxydlösung mit einfach phosphors. Natron, oder durch Fällung von salpeters. Knochenaschelösung mit angesäuerter Bleizuckerlösung und durch sorgfältiges Auswaschen des erhaltenen Niederschlages. Es stellt sodann ein weisses, geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches, leicht schmelzbares Pulver dar.

362. Das *Schwefelblei, Sulfuretum Plumbi, Plumbum sulfuratum, Galena*, PbS = 149,5663, kommt in der Natur als Bleiglanz vor, und kann durch die Kunst auf trocknem und nassem Wege dargestellt werden. Das natürliche krystallisirt in metallischglänzenden Würfeln und Octaedern; das durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel dargestellte ist eine graue, spröde, erst in der Rothglühhitze schmelzbare Masse; das durch Fällung eines Bleioxydsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnene Bleisulfurid ist ein dunkel schwarzbraunes Pulver. Das Schwefelblei hat ein spec. Gew. von 7,58, lässt in der Hitze den grössten Theil Schwefel fahren *(gebranntes Blei, Plumbum ustum)*, hinterlässt vor dem Löthrohr auf der Kohle ein Bleikorn, und wird auch zum Ausbringen des Bleies benutzt. — Das *schwefels. Bleioxyd, Sulfas Plumbi s. plumbicus, Plumbum sulfuricum, Vitriolum Plumbi* $\dot{Pb}\dddot{S} = 189,5663$, kommt natürlich in Octaëdern krystallisirt vor, wird durch Digestion von Bleiglätte oder Massikot mit Schwefelsäure, von Mennige, oder braunem Bleioxyd mit schwefliger Säure, oder auch durch Zerlegung der lös-

Digitized by Google

lichen oder selbst unlöslichen Bleioxydsalze mit schwefels. oder schwefels. Salzen bereitet, und stellt ein weisses, schweres, geschmackloses, in Wasser und Säuren schwer lösliches Pulver dar, welches als Malerfarbe wie Bleiweiss und zur Bereitung von Chromgelb benutzt wird.

363. Mit dem Selen lässt sich das Blei ebenfalls verbinden, *Selenblei* hat keine Anwendung; das *Jodblei* oder *Bleijodid, Plumbum jodatum, Jodetum Plumbi s. plumbicum,* wird aber als äusserliches und innerliches Arzneimittel bereits benutzt, und durch Niederschlagen eines Bleioxydsalzes mit hydriods. Alkali als ein schön hochgelbes, in heissem Wasser etwas lösliches, aber beim Erkalten in goldgelben Blättchen sich wieder abscheidendes Pulver erhalten. Das *Bleichlorid, Chlorblei, Chloretum Plumbi, Plumbum chloratum, Magisterium Saturni* PbCl = 173,7148, kommt in der Natur als *Hornblei* vor, und wird künstlich durch Auflösen eines Bleioxyds in Salzs., oder durch Fällen einer conc. Bleioxydsalzlösung mittelst einer conc. Kochsalzlösung als ein weisses, krystallinisches Pulver, oder in weissen seidenglänzenden Nadeln und Blättchen erhalten. Es ist geschmacklos, schmilzt leicht in der Hitze, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchscheinenden hornartigen Masse. In 22 Th. kochendem Wasser löst es sich als salzs. Bleioxyd auf, fällt aber beim Abdampfen oder beim Erkalten grösstentheils als krystallisirtes Bleichlorid wieder nieder. Es wurde als Schminke und innerliches Arzneimittel verwendet. Mit dem Bleioxyd verbindet sich das Chlorblei in mehreren Verhältnissen. Das *Casselergelb* und das *Patentgelb* sind solche Verbindungen, und werden durch Glühen von 10 Th. Menninge mit 1 Th. Salmiak, und von 1 Th. Kochsalz mit 9 Th. Glätte oder Massikot erhalten. Das *Neapelgelb* enthält eine ähnliche Verbindung von Chlorblei mit Bleioxyd. — Das dem Bleichloride sehr ähnliche *Bromblei* hat keine Anwendung, und die Verbindung von *Fluor* mit *Blei* bedarf noch der Bestätigung.

364. Das Blei *legirt* sich mit den meisten Metallen. Mit der Kieselsäure verbindet sich das Bleioxyd auf

Digitized by Google

trocknem Wege, und das *kiesels. Bleioxyd* ist ein gelbes Glas, auch mit dem kiesels. Kali und Natron lässt sich Bleioxyd auf trocknem Wege vereinigen, wodurch ein leicht flüssigeres Glas erhalten wird, das sich auch durch sein grösseres spec. Gew., und durch sein stärkeres Farbenzerstreuungs-Vermögen auszeichnet. Nach dem verschiedenen quantitativen Verhältnisse des Bleioxydes erhält man entweder *Spiegel, Krystall* oder *Flintglas,* und letzteres, welches bei 0,80 Bleioxyd enthält, wird zu achromatischen Fernröhren u. a. optischen Instrumenten gebraucht. Dass die gewöhnlichen Glasuren der Töpfergeschirre und das Email Bleioxyd enthalten, ist bereits erwähnt worden. Unter den *Bleioxyd-Alkalien* ist die krystallisirbare Verbindung des Bleioxydes mit der Kalkerde, oder *die bleisaure Kalkerde* besonderer Aufmerksamkeit werth, auch wird ein Gemenge von Kalkhydrat und Bleioxyd mit etwas Pottasche oder sehr verdünnter Kalilauge zum Schwarzfärben der Haare gebraucht. Das *einfach* und das *basisch chroms. Bleioxyd* (das natürliche Rothbleierz, das Chromgelb und das künstliche rothe chroms. Bleioxyd) dienen beide als Malerfarben. Eine Legirung von 100 Th. Blei und 25 — 40 Th. Antimon mit etwas Eisen oder Messing ist als *Schriftgiessermetall* zur Bereitung der Buchdruckerlettern bekannt. In dem *Neapolitanergelb* ist Chlorblei mit Antimonoxyd vereiniget. Blei und Zinn legiren sich leicht, und die Verbindung ist härter, zäher und leicht flüssiger als Zinn. Gleiche Theile Blei und Zinn, oder 2 Th. Blei mit 1 Th. Zinn geben das *Schnellloth;* 1 Th. Blei und 6 Th. Zinn liefern das *Probezinn, Pfundzinn,* welches in einigen Ländern eine zu Geschirren erlaubte Legirung ist, indem schwache Säuren (Pflanzensäuren) nur das Zinn auflösen. Da die Verfälschung des Zinns mit Blei sehr häufig ist, und eine solche Legirung vorzüglich beim Gebrauche zu Verzinnungen sehr schädlich wird, so ist die Prüfung des Zinns auf dem Bleigehalt von grosser Wichtigkeit. Man unterscheidet die *Gussprobe,* die *hydrostatische Probe* und die *chemischen Prüfungsmittel,* wovon diese allein zuverlässig, und unter diesen wieder

Digitized by Google

die Hydrothions. und Schwefelsäure zur Bestimmung des Bleigehaltes die zuverlässigsten sind. Die dreifache Legirung aus Wismuth, Zinn und Blei *(das leichtflüssige Metall von Rose oder Darcet)* zeichnet sich durch ihre Schmelzbarkeit noch unter dem Siedepuncte des Wassers aus, und wird daher zum Chlichiren oder zur Vervielfältigung metallener Abdrücke von hölzernen Modellen (durch Abklatschen), zur Darstellung von Stereotypen, von Modeln in der Kattundruckerei, von hohlen Formen für die Metallstatuen, zum Plombiren der Zähne; mit etwas Quecksilber versetzt zum Ausspritzen anatomischer Präparate u. s. w. verwendet.

Kadmium, *Kadmium*, Cd = 69,6767.

365. Das *Kadmium*, auch *Klaprothium Melinum* genannt, wurde im Jahre 1817 von Hermann und Stromeyer in den bei der Zinkausbringung in Oberschlesien als Nebenproduct gewonnenen gelblichen Zinkblumen entdeckt, und kommt in mehreren Zinkbergwerken, aber nur in sehr geringer Menge vor. Das Kadmium wird aus dem Zink, Zinkoxyd oder der Blende ausgeschieden, indem man dieselben (die Blende nach vorausgeschicktem vorsichtigen Rösten) in verdünnter Schwefelsäure auflöst, und durch die filtrirte übersäuerte Auflösung einen Strom Schwefelwasserstoffgas so lange leitet, als noch ein gelber Niederschlag gebildet wird. Dieser ist Schwefelkadmium, und wird, nachdem er sorgfältig ausgewaschen worden ist, in conc. Salzs. aufgelöset; die salzs. Kadmiumoxydlösung wird durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit, sodann durch einfach kohlens. Ammoniak in kohlens. Kadmiumoxyd umgewandelt; welches zu Boden fällt, und durch Behandlung mit überschüssigem kohlens. Ammoniak von dem vielleicht zugleich gefällten Zink oder Kupferoxyd getrennt wird. Dieses Salz liefert nach dem Auswaschen und Glühen Kadmiumoxyd, welches mit Kienruss in irdenen oder gläsernen Retorten reducirt wird, wobei das Metall destillirt. — Wollaston hat aus der salzs. Auflösung der kadmiumhaltigen Zinkerze durch Eisen zuerst die fremden Metalle, und aus der eisenhaltigen Auflösung in einem Platinschälchen durch Zink das Kadmium metallisch niedergeschlagen. — Da das Kadmium flüchtiger ist, als das Zink, so fängt man gegenwärtig bei der Zinkdestillation das zuerst übergehende Metall besonders auf, und erhält durch

Digitized by Google

nochmalige Destillation desselben mit kohlenhaltigen Körpern (wie Papier u. dgl.) ein von fremden Metallen ziemlich freies Kadmium.

Das *Kadmium* hat eine dem Zinn ähnliche Farbe, starken Metallglanz, ein spec. Gew. von 8,6944, ein dichtes Gefüge, einen hackigen Bruch; ist weich, jedoch härter als Zinn, fühlt sich zart an, färbt ab, und lässt sich leicht mit dem Messer schneiden; knistert beim Biegen wie Zinn, ist sehr dehnbar; schmilzt vor dem Glühen, verflüchtiget sich aber erst etwas über dem Siedepuncte des Quecksilbers in geruchlosen Dämpfen, welche sich an kälteren Flächen zu Tropfen verdichten, die beim Erstarren nicht selten in regelmässigen Octaëdern krystallisiren. Das Kadmium wird an der Luft etwas matt; erhitzt verbrennt es leicht zu Oxyd, welches sich als ein braungelber geruchloser Rauch verflüchtiget, und an kalte Körper anlegt; in wässriger Salz-, Schwefel- und Essigsäure wird das Kadmium sehr langsam auf Kosten des Wassers und der Salzs. oxydirt und aufgelöst; Salpeters. greift es aber schon in der Kälte rasch an, und löst es schnell auf. Das *Kadmiumoxyd* wird aus diesen Salzlösungen durch Fällen mit Alkalien und Glühen des Niederschlages bereitet. Es ist ein braungelbes Pulver, oder es bildet purpurfarbene, undurchsichtige Nadeln, ist unlöslich in Wasser, geschmacklos, unschmelzbar, feuerbeständig, und besteht aus Ċd = 79,6767. Das aus den Salzlösungen durch Alkalien gefällte *Hydrat* ist weiss. Die *Kadmiumoxydsalze* sind meistens farblos, in Wasser löslich, krystallisirbar, und haben einen herben metallischen Geschmack; ihre Lösungen geben mit reinen und kohlens. Alkalien einen weissen Niederschlag, der sich in reinem Ammoniak wieder auflöst, mit Schwefelwasserstoff einen gelben, dem Schwefelarsen ähnlichen, aber feuerbeständigen, mit eisenblaus. Alkalien einen gelblichweissen, mit Zink einen metallischen Niederschlag. — Das *salpeters. Kadmiumoxyd* wird durch Auflösen des Metalles in der Salpeters., und durch Krystallisation der Lösung in büschelförmig vereinten, zerfliesslichen Nadeln gewonnen, und zur Darstellung anderer Kadmiumsalze gebraucht. — Das *kohlens. Kadmiumoxyd* wird durch Fällen der salpeters. Kadmiumoxydlösung mit einfach kohlens. Alkalien, als ein weisses, in Wasser unlösliches, in der Hitze zersetzbares Pulver erhalten, und dient zur Bereitung des schwefels. Kadmiumoxydes. — Das *Phosphorkadmium* ist metallisch glänzend, spröde und feuerbeständig. — Das *Schwefelkadmium*, ĊdS oder Ċd = 89,8, wird durch Schmelzen von Kadmiumoxyd mit Schwefel, oder durch Niederschlagen einer Kadmiumsalzlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es ist gelb, in Ätzammoniak unlöslich, nicht flüchtig. In der Weissglühhitze schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten in glimmerartigen citro-

Digitized by Google

nengelben Blättchen, durch conc. Salzs. wird es zersetzt, und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas leicht aufgelöst. Es dürfte als Malerfarbe bald geschätzt werden. — Das *schwefels. Kadmiumoxyd*, *Sulfas Cadmii s. cadmicus*, *Cadmium sulfuricum*, $\dot{C}d\ddot{S} + 4\dot{H} = 174{,}7852$, erhält man durch Auflösen von fein zertheiltem Kadmium in kochender verdünnter Schwefels., oder schneller durch Zerlegung des kohlens. Kadmiumoxydes mit verdünnter Schwefels. und Krystallisation der neutralen Auflösung. Es krystallisirt in farblos durchsichtigen Prismen, verwittert schwach an der Luft, hat einen herben metallischen Geschmack, schmilzt nicht in seinem Krystallwasser, lässt dasselbe aber in der Wärme leicht fahren, und wird sodann durch starke Hitze zum Theil zersetzt. Es wird als äusserliches Arzneimittel, insbesondere in der Augenheilkunst benutzt. — Das *Jodkadmium* erhält man auf ähnliche Weise wie das Schwefelkadmium; es krystallisirt leicht in ungefärbten sechsseitigen Säulen, und ist in Wasser als hydriodsaures Kadmiumoxyd leicht löslich, aber ohne Anwendung. Auch das *Chlorkadmium*, welches man beim Abdampfen des salzs. Kadmiumoxydes bis zur Trockne, als eine durchscheinende, leicht schmelzbare und flüchtige, in glimmerartigen Blättchen an der Kälte sodann sich anlegende, an der Luft aber verwitternde Masse erhält, wird nicht gebraucht. Eben so das auf ähnliche Art zu gewinnende *Bromkadmium*. Das Kadmium *legirt* sich leicht mit Metallen, und macht sie *spröde*, daher kadmiumhaltiges Zink zur Messingfabrication nicht anwendbar ist.

Das Zink, *Zincum*, Zn = 40,3226.

366. Das *Zink* auch *Spiauter* und *Spelter* genannt, wurde zuerst im dreizehnten Jahrhunderte von Albert v. Bollstädt unter dem Namen *Marcasita aurea* beschrieben, und von Paracelsus im sechzehnten Jahrhunderte zuerst unter dem Namen Zink als eigenthümliches Metall erwähnt, wiewol schon den Alten das natürliche Zinkoxyd bekannt war, und Aristoteles schon vom Messinge, als einem, den Indiern bekannten gelben Kupfer spricht. Die Bereitung des Metalls wurde endlich in Europa erst in der Mitte des vorigen Jahrhundertes kennen gelernt. Das Zink kommt nemlich in der Natur nicht rein, sondern am häufigsten geschwefelt, als *Blende*, sodann oxydirt, als *Galmey*, und als Oxyd in Verbindung

Digitized by Google

mit Kohlens. und Kiesels. vor. Das Zink wird im Grossen durch Glühen des Galmey's, oder der gerösteten Blende mit $\frac{1}{8}$ Kohle in irdenen Retorten, oder in grossen kegelförmigen Tiegeln, die unten eine Öffnung haben, in welche eine eiserne Röhre gekittet wird, die man in ein Gefäss mit Wasser leitet, während die obere Öffnung der Tiegeln mit Thon verschlossen worden ist, dargestellt, indem es entweder in die Vorlage übergeht, oder bei der zweiten Vorrichtung nach abwärts getrieben wird. Bei Goslar wird es als Nebenproduct beim Ausschmelzen zinkhaltiger Blei- und Kupfererze in Schachtöfen gewonnen, indem man das oberhalb dem Schmelzraum auf einer schiefgestellten Platte *(Zinkstuhl)* sich sammelnde Zink, von Zeit zu Zeit durch eine Öffnung *(Auge)* abfliessen lässt. Das Zink wird entweder durch nochmalige Destillation in irdenen Retorten, oder zur pharmaceutischen Verwendung durch Abbrennen von Schwefel und Talg auf dem in einem Tiegel schmelzenden Metalle unter beständigem Umrühren mit einem Holzstab gereiniget. Hier verbinden sich nemlich die dasselbe verunreinigenden Metalle, als Kupfer, Blei, Eisen u. s. w., mit dem Schwefel, bilden damit leichte Schlacken (Schwefelmetalle), welche auf dem unter diesen Umständen nur schwierig, und in geringer Menge mit dem Schwefel sich vereinigenden Zinke schwimmen, und mittelst eines eisernen Löffels abgenommen werden können. Das ostindische Zink und das schlesische sind die reinsten im Handel vorkommenden Zinksorten. Das Zink hat eine bläulichweisse Farbe, starken Glanz, strahlig blättriges Gefüge, mittelmässige Härte und Klang, ein spec. Gew. von 6, 8 bis 7; zerspringt bei gewöhnlicher T. unter dem Hammer, lässt sich bei allmäligem Drucke in dünne Platten und in Draht ausdehnen, hat aber die grösste Dehnbarkeit bei 100° C.; bei ungefähr 200° C. ist es wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Es schmilzt bei 374° C. noch unter der Glühhitze, kocht und verflüchtiget sich in der Weissglühhitze. Das Zink krystallisirt nur schwierig in vierseitigen Säulen und Nadeln, nimmt aber sehr gerne eine krystallini-

Digitized by Google

sche Textur an. Das metallische Zink wird in der Pharmacie zur Darstellung des Zinkoxyds und schwefels. Zinkoxyds verwendet. Das käufliche ist gewöhnlich unrein, enthält Kohle, Blei, Eisen, manchmal auch Kadmium und bisweilen Kupfer, Zinn oder selbst Arsenik.

Da das reine Zink in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure leicht und vollständig löslich ist, so weiset jeder Rückstand bei der Auflösung in der einen oder andern Säure schon auf eine Verunreinigung hin. Die etwas saure Lösung des Zinks darf überdiess durch Hydrothions. nicht gefällt, die neutrale Auflösung desselben mit hydrothions. Alkalien keinen Niederschlag geben, der auf Säurezusatz wieder verschwindet.

367. Mit dem O. bildet das Zink zwei Verbindungen, ein Oxyd und Hyperoxyd. Das *Zinkoxyd, Zinkblumen, Zinkkalk, Zincum oxydatum album, Oxydum Zinci s. zincicum, Flores s. Calx Zinci,* Żn = 50,3226 — 80,128 Zn + 19,872 O., wurde im reinen Zustande zuerst von Hellot im J. 1735 dargestellt; Döberreiner, Proust, Gay-Lussac und Berzelius haben sich mit der Ausmittlung seiner Bestandtheile beschäftiget. Es kommt in der Natur mit etwas Eisen und Manganoxyd als Rothzinkerz, als Galmei in Verbindung mit Säuren u. s. w. vor. Das Zink überzieht sich an der Luft bei gewöhnlicher T. langsam mit einem grauen Häutchen, welches sehr hart ist, an dem Metalle fest anhängt, und schwieriger als dieses in den Säuren sich auflöst; wirkt auf der Luft ausgesetztes metallisches Zink galvanische Electricität ein, so entsteht dieser Überzug viel schneller, und wird das Zink an der Luft geschmolzen, so verwandelt es sich nach und nach ganz in ein graues Pulver *(Zinkasche, Cinis Zinci)*, welches so wie jenes Häutchen von Berzelius für ein *Suboxyd,* von Proust aber für ein Gemenge von Metall und Oxyd gehalten wird. Wird endlich das Zink an der Luft geglüht, so entzündet es sich und verbrennt mit blendender, grünlich- oder bläulichweisser Flamme gänzlich zu weissem Zinkoxyd. Auch im Wasser oxydirt sich das Zink, wenn es vorher fein gepulvert oder gefeilt wor-

Digitized by Google

den ist, und zwar auf Kosten desselben unter Hydrogengasentwicklung. Schneller geht diese Wasserzerlegung vor sich, wenn das Wasser mit Säuren versetzt worden ist, wobei das gebildete Zinkoxyd auch aufgelöst wird. Enthält das Wasser Alkalien aufgelöst, und ist das Zink besonders mit Eisen verunreinigt, so wird es ebenfalls leichter oxydirt, das gebildete Oxyd aber nur zum Theil aufgelöst. Vermöge dieser grossen V. des Zinks zum O. reducirt es auch mehrere Säuren, Oxyde und Salze auf nassem Wege und fällt die metallischen Grundlagen derselben im regulinischen Zustande. Hieraus folgt zugleich, dass man das Zinkoxyd sowol auf trocknem als nassem Wege bereiten kann. Nach der österr. Pharm. wird es auf ersterem Wege dargestellt, indem man möglichst reines metallisches Zink in einen Schmelztiegel einträgt, diesen etwas schief in einen Windofen stellt, und bis zum heftigen Glühen erhitzt. Nachdem die graue Zinkasche abgenommen worden ist, entzündet sich das Zink und bildet Oxyd, welches zum Theil in weissen Dämpfen sich verflüchtiget, und aus der Luft wieder in zarten weissen Flocken *(Lana philosophica)* präcipitirt wird, grösstentheils aber als eine lockere weisse Masse sich im Tiegel anlegt, und das Metall als eine weisse Schichte überzieht, die man zeitweise sorgfältig mit einem eisernen Spatel hinwegnimmt. Nachdem das Zinkoxyd mit Wasser geschlemmt, und dadurch von dem metallischen Theile getrennt worden ist, wird es getrocknet und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Das graue, etwas zusammengesinterte, der Zinkasche ähnliche, im Grossen beim Schmelzen der Zinkerze und beim Messingbrennen an den Wänden der Öfen sich anlegende Zinkoxyd heisst *Tutia, grauer Ofenbruch (Tutia alexandrina, Cadmia fornacum)* und ist, wie die weisse leichte und lockere Masse, welche bei diesen Operationen ebenfalls als Nebenproduct gewonnen wird, *weisses Nichts (Nihilum album, Pompholyx)* heisst, und dem weissen Oxyde ähnlich ist, wegen seiner häufigen Verunreinigung oder gänzlichen Verfälschung ganz ausser Gebrauch gesetzt. Durch anhaltendes gelindes Glühen von reinem $^3/_4$ kohlens. Zinkoxyd oder Zinkoxydhydrat kann man auch reines Zinkoxyd *(auf nassem We-*

Digitized by Google

ge) bereiten, nur muss dasselbe so lange geglüht werden, bis es keinen Verlust mehr erleidet, und bis eine herausgenommene Probe mit Säuren nicht mehr braust. Endlich kann auch das salpeters. Zinkoxyd zur Darstellung eines reinen Zinkoxydes benutzt werden.

368. Das *natürliche Zinkoxyd* krystallisirt in geraden rhombischen Säulen von rother Farbe (welche von Eisen und Mangan hervorgebracht wird), ist durchscheinend, hat Demantglanz; das *künstliche reine* ist eine weisse, lockere, sehr leichte Masse oder ein weisses zartes Pulver von 5, 6 spec. Gew., wird beim Erhitzen zwar gelb, beim Erkalten aber wieder weiss, frisch bereitet, leuchtet es im Dunkeln, in sehr starker Glühhitze schmilzt es zu einem gelben Glase, und in der stärksten Weissglühhitze ist es flüchtig; in Wasser ist es unlöslich und daher geschmacklos. Das *Zinkoxydhydrat*, welches durch Niederschlagen einer Zinksalzlösung mit etwas überschüssigem reinen Kali oder Natronlösung als ein weisses Pulver erhalten wird, kann auch durch galvanische Elektricität (eine Kette von Eisen und Zink in Salmiakgeist) in kleinen durchsichtigen stark glänzenden, rhombischen Säulen dargestellt werden, und wird beim Erhitzen unter Wasserverlust in reines Zinkoxyd verwandelt. Das Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat ist in verdünnten Mineralsäuren ohne Brausen leicht und vollständig löslich; auch von ätzenden Alkalien und besonders von Ätzammoniak wird das Zinkoxyd leicht aufgelöst, wenn es nicht durch Glühen des kohlens. Zinkoxydes bereitet worden ist. Die *Zinkoxydsalze* sind farblos, meistens in Wasser löslich, und herb metallisch schmeckend. Ihre Lösungen werden durch reine und kohlens. Alkalien weiss gefällt, der Niederschlag löst sich in dem Überschusse des rein alkalischen Fällungtmittels wieder auf, durch Hydrothions. und hydrothions. Alkalien werden sie im neutralen weiss, im sauren Zustande aber gar nicht niedergeschlagen; blausaures Eisenoxydulkali, phosphors. Alkalien fällen sie ebenfalls weiss, Gallustinctur bewirkt aber nur in der essigs. und den basischen Zinkoxydlösungen einen weissen Niederschlag. Das Zinkoxyd bildet mit Alkalien ger-

Digitized by Google

Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Bittererdesalzen isomorph und in Wasser meistens schwer löslich oder ganz unlöslich sind. — Das Zinkoxyd wird als innerliches und äusserliches Arzneimittel verwendet, bei seinem Gebrauche müssen Säuren vermieden werden. Seine gewöhnliche Verunreinigung mit Kadmium und Eisen wird leicht durch die ins Gelbe ziehende Farbe und durch sein Verhalten zu den Reagentien erkannt.

Das *Zinkhyperoxyd* wird durch Digeriren des frisch gefällten gallertartigen Zinkoxydhydrates mit oxygenirtem Wasser gebildet, ist ein weisses, leicht zerlegbares Pulver und nicht officinell. — Mit dem *Stickstoff* hat man das Zink noch nicht verbinden können, das *salpetersaure Zinkoxyd* und die *basischen Verbindungen* der Salpetersäure mit dem Zinkoxyde werden aber leicht dargestellt. Beim Auflösen des Zinkes in der Salpetersäure entwickelt sich Stickoxydul, nebst Stickoxyd und Stickgas. — *Kohlensaures Zinkoxyd, Zincum carbonicum, basisch kohlensaures Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat*, $3\,\dot{Zn}^2\ddot{C} + 2\,\dot{Zn}\ddot{H}^3 = 552{,}9397$ — 72,799 Zn + 14,997 $\ddot{C}$ + 12,204 $\ddot{H}$, wird erhalten, wenn man reines krystallisirtes schwefels. Zinkoxyd in wenigstens 20 Th. Wasser auflöst, die Lösung mit einer einfach kohlens. Natronlösung in 10 Th. Wasser unter beständigem Umrühren zersetzt, den während des Umrührens locker und pulverig werdenden weissen Niederschlag so lange mit kaltem Wasser auswäscht, als er noch auf Schwefels. reagirt, und sodann in gelinder Wärme trocknet. — Das Aufbrausen während des Fällens zeigt, dass das Zinkoxyd nicht alle aus dem kohlensauren Natron ausgeschiedene Kohlens. zu binden im Stande ist, und ist besonders bei der heissen Präcipitation bemerkbar. Die angegebene Verdünnung der Auflösungen ist zur Verhütung des Niederfallens eines basisch schwefels. Zinkoxydes erforderlich, wenn die Lösungen nicht heiss angewendet werden, wo sie etwas concentrirter seyn können; die Natronlösung soll in diesem Falle aber im Überschusse angewendet werden. Man kennt noch andere *basische kohlens. Zinksalze* und das *einfach kohlens. Zinkoxyd*, welches durch Fällen einer schwefels. Zinkoxydlösung mit doppelt kohlens. Alkalien in der Kälte bereitet wird; indessen ist nur die oben angeführte Verbindung im Gebrauche. Diese löst sich leicht unter Aufbrausen in verdünnter Schwefels., lässt in der Glühhitze ihre Säure und ihr Wasser fahren, und liefert reines, auf nassem Wege bereitetes Zinkoxyd. — Das *blaus. Zinkoxyd*, das *Cyanzink (Zincum hydro-*

Digitized by Google

cyanicum, Cyanuretum Zinci), CyZn = 73,3137, wird durch Fällung einer reinen schwefels. Zinkoxydlösung mit blaus. Kalilösung, oder einer essigs. Zinkoxydlösung mit Blaus., oder durch Sättigung von in Wasser vertheiltem Zinkoxydhydrat mit Blaus. bereitet, und stellt ein blendend weisses, geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver dar, welches als Arzneimittel gebraucht wird. — Das Cyanzink ist in conc. blaus. Kalilösung löslich, und beim Erkalten einer solchen gesättigten Lösung erhält man glänzende, weisse, regelmässige Octaëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, einen eigenthümlich süsslichen Geschmack haben, eine Verbindung von *Cyanzink* mit *Cyankalium* darstellen, und zum medizinischen Gebrauche sehr geeignet seyn dürften. (Schindler.) — Mit dem Phosphor lässt sich das Zink unmittelbar verbinden, aber weder das *Zinkphosphorid*, noch die Verbindung der *Phosphors.* mit dem *Zinkoxyd* werden gebraucht. Auch das *Schwefelzink*, Ż̇n = 60,4391, welches sich natürlich, als *Blende*, krystallisirt findet, und durch die Kunst nur schwierig beim Glühen des Zinkes mit Schwefel, oder des Zinkes mit Zinnober, des Zinkoxyds mit Schwefel, oder des schwefels. Zinkoxyds mit Schwefel, als eine gelbbraune strengflüssige Masse, leichter aber beim Fällen einer Zinkoxydlösung mit Hydrothions. oder hydrothions. Alkalien als ein weisses Pulver erhalten wird, ist nicht officinell.

369. Das *schwefels. Zinkoxyd*, auch *Zinkvitriol*, *weisser Gallitzenstein*, *weisser Vitriol*, *Zincum sulfuricum*, *Sulfas Zinci s. zincicus cum Aqua*, *Vitriolum album s. Zinci*, *Gilla Paracelsi* genannt, Ż̇nS̈ + 7Ḧ = 179,1744 — 28,06 Ż̇n + 27,97 S̈ + 43,95 Ḧ, war schon im vierzehnten Jahrhunderte in Kärnthen bereitet worden; durch Paracelsus wurde es im sechzehnten Jahrhunderte mittelst metallischem Zink von den meisten fremden Metalloxyden befreit dargestellt, und Brandt entdeckte im Jahre 1735 seine Bestandtheile. Es kommt in der Natur auf Zinkerzen ausgewittert vor, wird im Grossen durch Rösten der blendehaltigen Erze, Verwittern der gerösteten Massen, Auslaugen und Krystallisiren der Lauge dargestellt, und durch Schmelzen in seinem Krystallwasser, Abschöpfen der Unreinigkeiten, Ausgiessen und Umrühren des erkaltenden Salzes gereiniget, worauf es feucht in hölzerne Kästen eingedruckt wird. Dieser *käufliche Zinkvitriol* enthält aber noch

Digitized by Google

mehrere andere schwere Metalloxyde und Bittererde, und ist daher zum Arzneigebrauche nicht zu verwenden. Das *officinelle reine schwefels. Zinkoxyd* wird durch Auflösen kleiner reiner Zinkstückchen in einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefels. und Krystallisiren der abgedampften Auflösung dargestellt.

Die Auflösung des Zinkes geschieht durch Wasserzerlegung. Enthält das Zink fremde Metalle, so kann seine Auflösung von denselben bis auf das Eisen durch metallisches reines Zink befreit werden; das Eisen wird sodann durch Galläpfelaufguss, Kochen mit Eiweiss und Abscheiden durch das Filtrum entfernt, oder durch Kochen der Auflösung mit Zinkoxyd niedergeschlagen. Man scheidet wol auch das Kadmium, Arsenik, Blei, Kupfer, aus einer damit verunreinigten und mit Schwefelsäure gesäuerten Zinkvitriollösung durch Hydrothions. ab, oxydirt sodann das Eisen und Mangan mittelst basischem chlorichts. Kalk, chlorigs. Natron oder Chlor vollständig, und entfernt die entstandenen Niederschläge durch das Filter.

370. Das *reine schwefels. Zinkoxyd* krystallisirt in farblos durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, und in regelmässig sechs- und achtseitigen Säulen, hat einen zusammenziehend, unangenehm metallischen Geschmack, ein spec. Gew. von 1,912, verwittert langsam an trockner warmer Luft und zerfällt zu Pulver, welches noch 2 At. Wasser enthält, schmilzt in gelinder Hitze in seinem Krystallwasser, und erstarrt beim schnellen Abkühlen zu einer körnig krystallinischen weissen, dem Zucker ähnlichen Masse, wird es aber anhaltend erhitzt, so verliert es das Wasser, und verwandelt sich in eine weisse Salzmasse, welche *calcinirter weisser* oder *Zinkvitriol* heisst, und $\dot{Zn}\ddot{S} = 100{,}4391$, oder nach Schindler $\dot{Zn}\ddot{S} + \dot{H} = 111{,}6870$ ist, wird dieser weiss geglüht, so wird er ganz zerlegt, indem die Schwefels. entweicht, dabei zum Theil in O. und schweflichte Säure zerfällt, und Zinkoxyd zurückbleibt. Der krystallisirte Zinkvitriol löst sich in 2,28 kaltem und weniger

als seinem gleichen Gewicht siedenden Wasser auf. Er wird als innerliches und äusserliches Arzneimittel angewendet; bei seinem Gebrauche müssen alle jene Körper vermieden werden, welche die Zinkoxydsalze zerlegen. Das *saure schwefels. Zinkoxyd*, welches äusserst heftig wirkt, und in den Mund gebracht, sogleich den Speichel mit Blut färbt, ist, wie es scheint, keine feste chemische Verbindung; man kennt aber mehrere basische schwefels. Zinkoxydsalze: das *halb schwefels. Zinkoxyd*, das *vierfach basische schwefels. Zinkoxyd* und das *achtfach basische schwefels. Zinkoxyd*. Letzteres stellt ein weisses voluminöses Pulver dar, und wird wegen seiner zarten Beschaffenheit von Berzelius als äusserliches Mittel empfohlen.

Mit dem *Jod* vereinigt sich das *Zink* leicht zu einer ungefärbten, leichtflüssigen, in 4seitigen Nadeln sublimirbaren Masse, welche beim Rösten, unter Entwicklung von Joddämpfen, Zinkoxyd zurücklässt, in Wasser sich in hydriods. Zinkoxyd verwandelt und einen sehr zusammenziehenden Geschmack hat. — Das *Chlorzink* oder *Zinkchlorid*, die *Zinkbutter*, $ZnCl^2 = 84{,}5876$, wird wie die Wismuthbutter bereitet, und stellt eine grauweisse, wachsähnliche, halbdurchsichtige, leicht schmelzbare Masse dar, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, in Wasser als salzs. Zinkoxyd löslich ist, und in der Glühhitze unverändert in weissen Nadeln sublimirt. — Das *salzs. Zinkoxyd* wird gewöhnlich durch Auflösen des Zinks in Salzs. und Abdampfen der gesättigten Lösung zur Trockne bereitet und als eine gallertartige oder feste, bräunliche, herb säuerlich metallisch schmeckende, in Wasser, Weingeist und Äther lösliche Masse erhalten. Die Auflösung in Äther wurde unter dem Namen *Zinkäther* als Arzneimittel vorgeschlagen, und Henke wendet dieses salzs. Zinkoxyd bereits äusserlich und innerlich an. Nach Schindler existiren noch mehrere *basische salzs. Zinkoxydsalze*, welche theils krystallinische, theils zarte lockere weisse Pulver darstellen. — Das *Zinkfluorid* ist noch problematisch. — Die Legirungen des Zinkes waren zum Theil früher als das Zink bekannt. Mit dem *Arsenik* gibt das *Zink* einen spröden Metallkönig, welcher beim Auflösen in Salzs. Arsenikwasserstoffgas entwickelt. Mit dem *Kalium* und *Natrium* legirt sich das *Zink* ebenfalls leicht zu einem spröden, an der Luft schnell sich oxydirenden Metallgemische.

Digitized by Google

Kobalt, *Cobaltum*, Co = 36,8991.

371. Dieses Metall muss schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen seyn, da alte ägyptische Glasflüsse, nach Davy, Kobaltoxyd als färbenden Bestandtheil enthalten. In Europa wurde es zuerst in Böhmen von dem Glasarbeiter Schurer im J. 1540 zur Bereitung der Schmalte, und später zur Glasmalerei angewendet. Indessen kannte man bis zum J. 1733 nur Kobalterze, das reine Metall wurde nämlich erst in diesem Jahre von Brandt dargestellt. Vor Entdeckung der färbenden Eigenschaften seines Oxydes, warf man die Kobalterze als unnütz auf die Halden und belegte sie, ihres täuschenden Ansehens wegen, mit dem Namen Kobalt oder Kobold. Es kommt in der Natur nie rein, sondern immer mit Schwefel, Arsen, Eisen, Nickel und vielen andern Metallen im Kobaltkies, Spiess- und Glanzkobalt, als Peroxyd mit Arsenikoxyden im Erdkobalt, seltener als arseniks. Kobaltoxyd in der Kobaltblüthe, und noch seltener als Kobaltvitriol vor; und ist aus diesen Verbindungen ziemlich schwer rein darzustellen. Am leichtesten gelingt diess nach Wöhler durch Schmelzen der gerösteten Erze mit Kalischwefelleber, wodurch man beim Erkalten eine Masse erhält, die mit Wasser ausgelaugt ein krystallinisches, vollkommen arsenfreies Pulver liefert, aus welchem man die übrigen Metalle bis auf das Nickel durch Schwefelwasserstoff entfernt, zuletzt das Nickeloxyd von dem Kobaltoxyde trennt, und das reine Kobaltoxyd mit Kohle, oder das klees. Kobaltoxyd für sich allein einige Zeit heftig weissglühen lässt. Das *Kobalt* ist ein röthlichgraues, in fein zertheiltem Zustande grauschwarzes, hartes, aber etwas dehnbares Metall von feinkörnigem Bruch, schwachem Metallglanz und 8,538 spec. Gew. Es ist schwerer schmelzbar als Gold. An der Luft bleibt es unverändert, beim Glühen an derselben oxydirt es sich langsam. Es ist das dritte in der Reihe der magnetischen Metalle, und nicht nur von dem Magnete anziehbar, sondern auch selbst anziehend zu machen, indessen verhält sich seine magnetische Kraft zu der des Eisens nur wie 25 : 55. Im fein zertheilten Zustande als Kobaltschwamm erhitzt, veranlasst es die Oxydation des Alkohols in Essigsäure. Man kennt zwei Oxydationsstufen desselben genau: das Oxyd und das Superoxyd. Das *Kobaltoxyd*, Ċ = 78,678 Co + 21,322 O., welches man durch Fällung aus den Kobaltsalzlösungen mittelst Kali, und durch Glühen des braunen Niederschlages (Oxydhydrat) erhält, ist ein grünlichgraues Pulver, das mit Wasser, als Hydrat, im trocknen Zustande röthlich ist, in Säuren sich auflöst und damit die *Kobaltsalze* bildet, die alle eine mehr oder minder rothe Farbe, welche beim Erhitzen manchmal blaugrün oder blau wird (sympathetische Tinte), be-

Digitized by Google

sitzen, und durch Alkalien zersetzt werden. Im reinen und kohlens. Ammoniak und in der kohlens. Kali- und Natronlösung ist das frisch gefällte Kobaltoxydhydrat leicht löslich, daher verschwindet beim Überschusse dieser Fällungsmittel der schon gebildete Niederschlag wieder. Den Glasflüssen ertheilt das Kobaltoxyd eine blaue Farbe mit einem geringen Stich ins Röthliche. Diese Eigenschaft wird auf den sogenannten *Blaufarbenwerken* zur Darstellung der *Smalte, Schmalte* oder des *Kobaltblau* benutzt. Man schmilzt zu diesem Zwecke geröstete (von Arsen und Schwefel grösstentheils befreite) Kobalterze (fein gepulvert *Zaffer* oder *Zaffra)* mit einem Gemenge von Kieselsäure und Pottasche, und erhält dadurch ein dunkelblaues Glas, das man zuerst im Pochwerke zerkleinert, und dann in eigens dazu eingerichteten Mühlen zu einem Pulver verwandelt, welches die schöne und fast unzerstörbare blaue Farbe ist, die aber doch den Fehler besitzt, dass sie bei künstlichem Licht nicht blau, sondern schmutzig violett erscheint. Das Nickel und die übrigen im Erze enthaltenen Metalle lösen sich bei diesem Schmelzprocesse im Glase nicht auf, sondern fallen grösstentheils in den Schmelzgefässen metallisch, als *Kobaltspeise*, nieder. Das Kobaltoxyd wird aber auch in der *Porzellan-* und *Glasmalerei* gebraucht. — Das *Kobaltsuperoxyd*, $\ddot{C}o =$ 71,098 Co + 28,902 O., bildet sich beim Aussetzen des frisch gefällten Kobaltoxydhydrates, oder einer Lösung des Kobaltoxydes in Ammoniak an die Luft, oder wird beim Erhitzen des Oxydes und des kohlens. Oxydes, das in der Hitze zu glimmen beginnt, an der Atm. gebildet. Es findet sich in der Natur als schwarzer Erdkobalt. In der heftigen Glühhitze und mit conc. Schwefels. oder Salpeters. behandelt, entwickelt es O., mit Salpeters. bildet es unter Chlorentwicklung salzs. Kobaltoxyd, mit Glasflüssen unter Entweichen von O. blau gefärbte Glasmassen. — Das metallische glänzende *Phosphorkobalt* hat Pelletier dargestellt; das *phosphorsaure Kobaltoxyd* hat Thenard bereitet, und damit durch Zusammenglühen mit *Thonerde* ein Surrogat des kostbaren *Ultramarins* gewonnen. — Das Kobalt hat drei Schwefelungsstufen, wovon die erste aus $\dot{C}o =$ 64,718 Co + 35,282 $\ddot{S}$, die zweite $\ddot{C}o =$ 55,013 Co + 44,987 S (kommt in der Natur vor) und die dritte $\ddot{C}o$ = 47,839 Co + 52,161 S besteht. Mit der Schwefels. verbindet sich das Kobaltoxyd in zwei Verhältnissen, das *einfach schwefels. Kobaltoxyd* kommt als *Kobaltvitriol* natürlich vor, und das basische Salz wird durch Fällung aus demselben abgeschieden. — Im Chlorgase verbrennt erhitztes Kobaltpulver zu *Kobaltchlorid*, CoCl = 45,462 Co + 54,538 Cl. Das *salzs. Kobaltoxyd* wird durch Abdampfen und Sublimiren ebenfalls in Kobaltchlorid umgewandelt, seine

Digitized by Google

Lösung wird in *mit etwas salzs. Eisen-* oder *Nickel-Oxyde* vermischtem Zustande als *sympathetische Tinte* benutzt, indem die damit geschriebenen Züge nach dem Eintrocknen vollkommen unsichtbar sind, beim Erhitzen des Papiers aber mit grüner oder blaugrüner Farbe erscheinen, und beim Erkalten desselben wieder verschwinden. — Mit der Arseniks. bildet das Kobaltoxyd arseniksaures Kobaltoxyd, das wie das phosphors. Salz sich benutzen lässt. — Das Kobalt legirt sich mit mehreren Metallen. Das Kobaltoxyd liefert mit dem Zinkoxyd ein vortreffliches Pigment, das Rinmann'sche Grün oder Kobaltgrün.

Nickel, *Niccolum*, Ni = 36,9675.

372. Das *Nickel* ist erst zu Anfang dieses Jahrhundertes durch Richter im reinen Zustande dargestellt worden, obwol seine Eigenthümlichkeit schon von dem schwedischen Mineralogen Cronstedt im J. 1751 erkannt und bald darauf von Bergmann bestätiget worden war. Um die Verbesserung seiner Bereitungsweise haben sich besonders Buchholz, Thenard, Proust, Lampadius, Wöhler, Berthier und Philipps verdient gemacht. Es findet sich in der Natur nicht häufig vorzüglich im Kupfernickel und einigen andern Erzen mit Eisen, Kobalt, Arsen und Schwefel verbunden, ferner in allen Kobalterzen und in fast allen Meteorsteinen. In grösster Menge ist es in der Kobaltspeise enthalten, einem Hüttenproducte, welches auf den Blaufarbenwerken gewonnen wird. Die leichteste Darstellungsmethode desselben ist nach Wöhler folgende: Das geröstete Nickelerz (besonders Kobaltspeise) wird mit Schwefelkalium geschmolzen, welches das Arsen, aber nicht das Nickel auflöst, daher dieses als Schwefelnickel zurückbleibt, aus welchem man durch Auflösen in Salzs. und Fällung mit Kali das Nickeloxydhydrat enthält, welches im wasserfreien Zustande durch Hydrogen, oder durch die Hitze allein zu regulinischem Metall reducirt wird. Das *Nickel* hat im geschmolzenen Zustande eine silberweisse, sich etwas ins Graue ziehende Farbe, und starken Metallglanz; in fein zertheiltem Zustande, in welchem man es durch Reduction des Oxyds mittelst Hydrogen, oder durch Glühen des klees. Oxydes erhält, ist es grauschwarz. Es nimmt wegen seiner Härte eine schöne Politur an, ist sehr hämmerbar und streckbar, besitzet aber nach Guyton Morveau nur die Zähigkeit des Zinkes. Das spec. Gew. des gehämmerten Nickels ist = 8,4 — 8,9. Es ist sehr strengflüssig, soll vor dem Schmelzen weich werden und schweissbar seyn. Es zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es nächst dem Eisen den stärksten Magnetismus zeigt, indem es vom Magnete theils sehr begierig angezo-

Digitized by Google

gen, theils selbst durch schickliche Behandlung magnetisch (attractorisch) wird. Seine magnetische Kraft verhält sich zu der des Eisens wie 35:55. An der Luft wird das Nickel nicht verändert; beim Erhitzen an derselben läuft es wie Stahl mit Farben an, beim Glühen oxydirt sich das Nickel nur langsam und unvollständig, und das Oxyd kann durch eine sehr hohe T. ohne Zusatz wieder zu Metall reducirt werden. Im Strom des Oxygengasgebläses erhitzt, verbrennt es vollkommen zu Oxyd, und wird endlich verglast, doch sehr langsam und später als alle übrigen Metalle, die sogenannten edlen ausgenommen, daher kann man es von seinen Beimengungen in der Kobaltspeise vor dem Oxygengasgebläse, oder durch Schmelzen derselben mit ihrem doppelten Gewichte Bleiglätte (nur nicht von Arsen) reinigen, indem diese verbrennen, sich oxydiren, verglasen, während das Nickel noch metallisch bleibt. Man kennt zwei Oxydationsstufen desselben: das Nickeloxyd und das Superoxyd. *Das Nickeloxyd*, $\dot{N}i = 78{,}709\ Ni + 21{,}291\ O$, wird am zweckmässigsten durch Fällung einer Nickelsalzlösung mit Kali als Hydrat dargestellt, welches eine apfelgrüne Farbe hat, beim Erhitzen sein W. fahren lässt und dunkelgrau wird. Das *Nickeloxydhydrat* ertheilt manchen Mineralien ihre grüne Farbe (Chrysopras) und lässt sich mit Säuren zu grünen *Nickelsalzen* verbinden, während die wasserfreien Nickelsalze braungelb sind. Die Lösungen derselben werden durch Alkalien gefällt, der grüne Niederschlag löst sich im Ammoniak mit schön blauer Farbe zu Nickeloxyd - Ammoniak auf, daher ist der Ammoniak ein Mittel dasselbe vom Eisenoxyde und andern Metalloxyden, mit Ausnahme des Kupfer-, Zink- und Kobaltoxydes, zu trennen. Das Nickeloxyd gibt eine schmutzig isabellgelbe Emailfarbe, die kalihaltigen Glasflüsse werden davon saphirblau, die natron- oder boraxhaltigen aber hiacinthroth gefärbt, daher kann man mittelst Nickeloxyds Kali von Natron vor dem Löthrohr unterscheiden. Das *Nickelsuperoxyd*, $\ddot{N}i$, ist nur von geringer Wichtigkeit, hat eine schwarze Farbe, findet sich in der Natur unrein als Nickelschwärze, bildet mit Säuren keine Salze, indem stets Oxygen entweicht, und nur das Nickeloxyd aufgelöst wird, entwickelt mit Salzs. Chlorgas, und verhält sich im Feuer wie das Nickeloxyd. — Wird das Nickeloxyd mit *Kohle* reducirt, so erhält man ein kohlenstoffhaltiges *Nickel*, welches eine dem weissen Gusseisen ähnliche Farbe hat, und spröde ist. — Die Verbindung des *Phosphors* mit *Nickel* gibt nach Pelletier ein weisses, nach Davy ein sehr dunkles metallisch glänzendes Korn. — Die Verbindung mit *Schwefel* findet sich in der Natur, wiewol selten als *Haarkies*, und wird durch die Kunst auf trocknem Wege ohne Schwierigkeit dargestellt, auf nassem Wege durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff erhält

Digitized by Google

man es nur aus völlig neutralen (nicht sauren) Nickelsalzlösungen, oder aus den Verbindungen des Nickeloxydes mit organischen Säuren. — Lassaigne hat das *Jodnickel* durch unmittelbares Zusammenschmelzen bereitet. — Wird Nickel in Chlorgas stark erhitzt, so dampft es, und verwandelt sich in *Chlornickel*. Das in goldgelben, dem Musivgolde ähnlichen Schuppen sich sublimirende *Nickelchlorür* besteht aus NiCl = 45,508 Ni + 54,492 Cl. Unter den Legirungen des Nickels ist ohne Zweifel jene mit Kupfer und Zink, das sogenannte *Packfong*, *Argentan*, *Weisskupfer* oder *Neusilber* wegen ihres häufigen Gebrauchs die wichtigste. Sie besitzt einen Nickelgehalt von $^1/_8$ — $^1/_6$, eine schöne Silberfarbe und Klang.

Eisen, *Ferrum*, Fe = 33,9213.

373. Das *Eisen (Mars)* war zwar den alten Völkern bekannt, indessen wurde es (obgleich schon Tubalkain dasselbe zu bearbeiten gelehrt haben soll) später als Gold, Silber und Kupfer, Gegenstand der allgemeinen Anwendung. Zur Zeit des trojanischen Krieges war es sehr selten, und wurde von den Ägyptiern, Phöniziern und Hebräern zuerst in Herden ausgeschmolzen. Die Ägyptier verstanden bereits 1600 J. vor Chr. Geb. den Stahl zu bereiten. Die Eisengruben der Insel Elba wurden 400 J. vor Chr. Geb. bebaut, und das norische (steyrische) Eisen war bei den Römern schon 300 J. vor Chr. Geb. berühmt. Von dieser Zeit an wurde der Gebrauch des Eisens immer allgemeiner, und je mehr er sich ausbreitete, um so sichtbarer waren seine wohlthätigen Wirkungen im gemeinen Leben geworden. In der neueren Zeit haben sich daher auch die berühmtesten Chemiker sehr gerne und erfolgreich mit demselben beschäftiget, wie die Untersuchungen von Karsten, Rinmann, Thenard, Proust, Gay-Lussac, Berzelius, Faraday, Stodart und v. A. beweisen.

Das Eisen kommt in allen drei Naturreichen vor, und ist nächst dem Kiesel, Alumium und Calcium, das am allgemeinsten verbreitete Metall. Es gibt nur wenige Fossilien, die nicht mehr oder weniger davon enthalten, in den Pflanzen und Thieren findet es sich viel häufiger, als Mangan

Digitized by Google

und Kupfer. Im gediegenen Zustande wird es aber selten gefunden, und das meiste metallische Eisen, welches vorkommt, ist meteorischen Ursprungs; häufiger trifft man es als Eisenoxyduloxyd im Magneteisenstein; sehr häufig kommt es als Eisenoxyd im Eisenglanz, Rotheisenstein, als Eisenoxydhydrat im Brauneisenstein und seinen vielfältigen Modificationen vor; mit Schwefel findet es sich im Magnetkies, bei weitem häufiger aber im Schwefelkies und mehreren vielfältig zusammengesetzten Schwefelmetallen; endlich ist es als phosphors., schwefels., kohlens., kiesels., arseniks., titans., tantals. und wolframs. Eisenoxydul und Oxyd gefunden worden. Ob es in den lebenden Organismen als Metall vorkommt, ist zwar nicht entschieden, aber sehr zu bezweifeln; in ihrer Asche wird es im oxydirten Zustande angetroffen.

374. Diejenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in solcher Form enthalten, dass es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereiniget werden kann, werden *Eisenerze* genannt. Diese sind von mannigfaltiger Art, und das aus ihnen gewonnene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr oder weniger von anderen Metallen, von Schwefel und von Phosphor frei sind. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Das aus den Erzen der jüngeren Gebirgsformationen erhaltene Eisen ist immer von geringerer Güte. Das Eisen wird gegenwärtig aus seinen Erzen gewöhnlich auf folgende Art dargestellt. Die verwendbaren Erze enthalten Eisenoxydul oder häufiger Oxyd, und als Gangart vorzüglich Thonerde, Kieselsäure und Kalk. Bisweilen werden sie geröstet, um den darin vorhandenen Schwefel oder Arsenik zu oxydiren und auszuscheiden. Sodann werden mehrere dieser Erze mit einander gemengt, weil ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen gibt. Zur *Gattirung* der Erze setzt man Kalkstein, oder diesen und Thon, theils als Flussmittel, um die Erdarten (Quarz), welche sich im Erze befinden, und die Vereinigung des reducirten Eisens hindern wür-

Digitized by Google

den, zu verglasen, theils als Abscheidungsmittel verschiedener fremder Stoffe, die dem ausgeschmolzenen Eisen Unarten geben würden. Ein solches Gemenge wird von den Hüttenleuten *Beschickung* genannt. Sie wird in einem *Hochofen* schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein grosser Schmelzofen, welcher in seiner inneren Form die Figur zweier gleich grosser über einander gestürzter Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. Der Ofen hat unten einen Raum, in welchem das geschmolzene Metall sich sammelt. Im Boden dieses Herdes ist von der Seite eine Öffnung, durch welche das geschmolzene Eisen ausfliessen kann, und welche während des Schmelzens mit Sand verstopft ist. Etwas höher als dieser Raum befindet sich eine andere Öffnung, durch welche die Röhre der Blasebälge die Luft einströmen lässt. Der Hochofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die nöthige erreicht hat, wird die Beschickung schichtweise mit Kohlen eingelegt, worauf die Blasebälge in stetem Gange erhalten werden. Beim Niederbrennen der Kohle senkt sich die Masse und wird durch neue Schichten von Erz und Kohle sofort wieder ersetzt, indem man das Feuer weder bei Tag noch Nacht ausgehen lässt. Das in diesen Oefen der heftigsten Weissglühhitze ausgesetzte Eisenerz wird von der Kohle reducirt, aber mit dem Eisen werden zugleich mehr oder weniger andere reducirbare Stoffe des Erzes, wie Schwefel, Phosphor, Kiesel, Magnesium, Mangan u. m. a. hergestellt, auch nimmt das Eisen dabei eine grössere oder geringere Menge Kohle auf, und wird dadurch leichtflüssiger als reines Eisen. Die Kalkerde und die erdigen Fossilien, welche die Gebirgsart gebildet haben, schmelzen zu einer trüben, gefärbten Glasmasse, *Schlacke, Hochofenschlacke* genannt, die das am Boden des Ofens fliessende Eisen als eine besondere, ebenfalls flüssige Schichte bedeckt, und dasselbe vor dem Zutritte der Luft schützt. Diese sich verschlackende Schichte nimmt aber einen viel grösseren Raum im Ofen ein, als das reducirte Eisen, sammelt sich in weit grösserer Menge und schneller

Digitized by Google

wieder an, als dieses, und muss desswegen von Zeit zu Zeit durch eine Öffnung abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Platz am Boden des Ofens füllt, wird der Sand weggenommen, der Herd geöffnet, und das Eisen in eigene, in Sand gebildete Formen herausgelassen, wo es erstarrt, *Molden, Masseln* oder *Gänse* bildet. Es kommt in diesem Zustande unter dem Namen *Gusseisen* oder Roheisen in den Handel. — Das *Roheisen* ist ein sprödes, mit verschiedenen Mengen Kohlenstoff verbundenes Eisen, welchem überdiess mehrere andere reducirte Stoffe beigemengt sind. Um diese fremden Stoffe und die Kohle zu entfernen, und das Eisen geschmeidig zu machen, müssen dieselben verbrannt oder wieder oxydirt werden. Dieses geschieht auf eigenen Herden, wo das Roheisen im Glühfeuer, oder in eigenen Öfen, wo es im Flammenfeuer in beständiger Berührung mit Luft umgeschmolzen wird. Die Operation nennt man das *Frischen*, den *Eisenfrisch-* oder *Eisenzerren-Process*, wird er in Flammenöfen vorgenommen, so heisst er *Puddlingarbeit (Rührarbeit)*. Der Kohlenstoff entweicht als kohlens. und Kohlenoxydgas, die übrigen oxydirten Stoffe bilden mit der Asche des Brennmaterials die *Frischschlacke*, und der allmälig erstarrende Eisenklumpen heisst *gefrischtes Eisen*, bei der Puddlingarbeit *Luppe*. Derselbe wird aus dem Herde oder dem Flammenofen genommen, und unter grossen durch Wasser getriebenen Hämmern entweder sogleich ganz ausgeschmiedet, oder die Luppe wird nur schnell darunter von den Schlacken befreit und in Kolben geformt, die sodann zwischen gefurchten Walzen zu Stäben von beliebiger Dimension oder zwischen glatten Walzen zu Platten ausgestreckt werden. Bei jedem Hammerschlage wird eine grosse Menge der, in der auf Herden gefrischten Masse mechanisch eingemengten, Schlacke (Eisenoxydoxydul - Hammerschlag) ausgepresst. Sobald die metallischen Theile hinlänglich an einander haften, und die Schlacke völlig ausgepresst worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmie-

Digitized by Google

det. Ein solches auf die eine oder andere Art geschmeidig gemachtes Eisen, heisst *Stabeisen, Schmiedeisen.* Das beste Stabeisen enthält noch gegen ½ Proc. Kohlenstoff, und ungefähr ½ Tausendtheil Kiesel. Das aus manganhaltigen Erzen dargestellte Stabeisen enthält ausserdem eine Portion Mangan, die aber der Güte des Eisens nicht nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsen oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen *Unarten,* von welchen es durch die grösste Sorgfalt bei der Bereitung sich nicht befreien lässt, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, ohne die gefrischte Eisenmasse selbst zu verbrennen (indem sie durch die starke V. zur grösseren Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden). Enthält das Eisen Schwefel, Arsen oder Kupfer, so bekommt es die Unart, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt es daher *rothbrüchig.* Wenn es phosphorhaltig ist, lässt es sich in der Glühhitze hämmern, zerspringt aber, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird, und heisst daher *kaltbrüchiges* Eisen. Um möglichst reines Eisen aus Stabeisen zu gewinnen, muss man Eisenfeile mit ¼ ihres Gewichts schwarzen Eisenoxydul sorgfältig mengen, das Gemenge in einen hessischen Tiegel legen, und mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet, in eine Esse gesetzt, und durch eine Stunde lang der stärksten Weissglühhitze überlassen wird.

375. Das *Eisen* hat *in* diesem *reinen Zustande* eine beinahe silberweisse Farbe, ist äusserst zähe, weicher als das gewöhnliche Stabeisen, im Bruche schuppig, muschlig und beinahe krystallinisch, von 7,8439 spec. Gew. Das *gewöhnliche Stabeisen* hat eine hellgraue Farbe, ist hart, von sehnigem und höckrigen Bruch, und im Mittel von 7,7 spec. Gew., seine Zähigkeit ist zwar gross, aber sie wechselt nach seiner Reinheit. Das Eisen wird in der Weissglühhitze weich, und kann in diesem Zustande zusammengeschmiedet werden, d. h. es lässt sich *schweis-*

Digitized by Google

sen. (Diess geschieht gewöhnlich so, dass man die geglühten Enden des Eisens, welche zusammengeschweisst werden sollen, mit feinem Sande bestreut, wobei der Sand mit dem in der Oberfläche oxydulirten Eisen zu einem Glase zusammenschmilzt, welches das metallische Eisen bedeckt, und sich, wenn die Enden zusammengelegt und gehämmert werden, auspressen lässt, wobei die metallischen Oberflächen mit einander in Berührung kommen und an einander haften.) Es schmilzt erst in der heftigsten Weissglühhitze bei 158° W. Es zeichnet sich besonders durch sein Verhalten zum Magnet aus. Die natürlichen Magnete verdanken diese Eigenschaft dem Eisenoxydul. Das reine Eisen und der Stahl werden vom natürlichen Magnete gezogen, und durch Klopfen, Hämmern, Abkühlen, Elektrisiren, ja selbst durch ruhiges Verweilen in der magnetischen Linie, also durch den Erdmagnetismus, dann durch schickliche Behandlung mit einem Magnete sehr leicht und stark magnetisch (künstliche Magnete). Becquerel hat auf electro-chemischem Wege kleine an der Luft schnell sich oxydirende Krystalle von metallischem Eisen dargestellt. Die Krystallform desselben scheint das Octaëder oder der Würfel zu seyn.

Das Eisen wird im fein gepulverten Zustande als *Limatura ferri alcoholisata*, *Ferrum pulveratum*, *Limatura Martis praeparata*, als innerliches Arzneimittel angewendet. Da nun der käufliche Eisenfeilstaub häufig mit Kupfer- und Messingfeilstaub verunreiniget, oder oft auch gepulverter Hammerschlag ist, so muss das Eisen stets mit einer reinen Feile in den Officinen selbst gefeilt, und in einem eisernen Mörser zu sehr feinem Pulver gerieben werden. Wegen der Schwierigkeit des letzteren pflegte man sonst die Eisenfeile in einem Tiegel zu glühen, abzulöschen und zu Pulver zu reiben, wodurch man aber das durch Wasserzersetzung gebildete Eisenoxydul, oder den *Aethiops martialis* in Pulverform erhalten hat. Das Pulver des reinen Eisens soll ein sehr feiner, schwärzlichgrauer, metallisch glänzender Staub seyn, der vor dem Zutritte der feuchten Luft sorgfältig durch Aufbe-

Digitized by Google

wahren in gut verstopften Gefässen bewahrt werden muss, damit er nicht rostet, was man sogleich an der röthlichgelben Farbe, den matten Stellen, und an der etwas bräunlich gefärbten Lösung in Salzs. erkennt. Sehr fein zertheiltes, und zum Arzneigebrauche daher ganz besonders geeignetes Eisen, erhält man durch Reduction der Eisenoxyde mit Hydrogen.

376. In feuchter Luft wird das Eisen leicht oxydirt und rostet. Es kann dagegen entweder durch Eintauchen in hinlänglich gesättigte alkalische Laugen, oder dadurch, dass es mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wollenen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Eisens trocken erscheint, oder durch Überziehen mit Firnissen, mit geschmolzenem Kautschuk, mit Theer, durch Verwahren im Kohlenstaube, durch Überziehen mit einer gleichförmigen Lage von Rost (Bruniren durch Säuren, Spiessglanzbutter und dergl.), zum Theil auch durch das Blauanlaufen u. s. w. bewahret werden. Beim Glühen an der Luft wird die Oberfläche des Eisens oxydirt, und beim Weissglühen brennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diess findet im Oxygengas besonders lebhaft statt, und das neugebildete Oxyduloxyd wird durch die dabei entwickelte hohe T. geschmolzen. Sehr fein zertheiltes (aus mit Alaunerde gemengtem Eisenoxyd durch H. reducirtes) Eisen entzündet sich von selbst in Berührung mit der Luft, ist also ein Pyrophor. Das Eisen oxydirt sich auch in lufthaltigem Wasser, in Säuren, in alkalischen Laugen unter H. Entwicklung, ferner durch Erhitzen mit andern Oxyden und O. haltenden Körpern, bei der Weissglühhitze selbst durch das O. der Alkalien, und auf pyro- und electro-chemischem Wege auch durch das O. der Erden. Man kennt drei Oxydationsstufen des Eisens, das Eisenoxydul, das Eisenoxyduloxyd und das Eisenoxyd; das Oxyduloxyd wird aber von Einigen als eigenthümliche Oxydationsstufe nicht anerkannt.

377. Das *Eisenoxydul*, *Oxydulum Ferri*, *Oxydum ferrosum*, Fe = 43,9213 — 77,23 Fe + 22,77 O., ist im reinen

Digitized by Google

Zustande (frei von Oxyd) sehr schwierig darzustellen, und daher kaum noch bekannt; man kennt es bis jetzt nur aus seinen Verbindungen mit Wasser und Säuren. Wenn nemlich Eisen mit wässrigen Säuren in Berührung kommt, so entwickelt es bei gewöhnlicher T. H., und bildet ein Eisenoxydulsalz, aus welchem das *Eisenoxydulhydrat* mit reinem Alkali gefällt werden kann. Dieses stellt eine weisse flockige Masse dar, welche als solche nicht getrocknet werden kann, und im feuchten Zustande nicht attractorisch ist. Beim Trocknen wird es durch Anziehen von O. schnell in grünes Eisenoxyduloxydhydrat und dann in braunes Eisenoxydhydrat umgewandelt. Beim Erhitzen verliert es das Hydratwasser und lässt ein schwarzes Pulver zurück, welches Eisenoxyduloxyd ist. Die *Eisenoxydulsalze* sind weiss oder blassbläulichgrün, in Wasser grösstentheils löslich, herb metallisch, tintenartig schmeckend, entziehen der Luft und vielen leicht desoxydablen Körpern das O., und stalten sich in Oxydul-oxyd- oder Oxydsalze, unter Abscheidung von Eisenoxyd und basischem Oxydsalz um. Durch reine und kohlens. Alkalien werden ihre Lösungen weiss gefällt; der Niederschlag wird aber schnell grün, dann braun; überschüssiges Ammoniak löst denselben zum Theil auf, lässt ihn aber, im an der Luft höher oxydirten Zustande, nach einiger Zeit wieder fallen. Phosphors. Natron, blaus. Kali und blaus. Eisenoxydulkali schlagen die Eisenoxydulsalzlösungen weiss nieder, der Niederschlag wird an der Luft blau, während blaus. Eisenoxydkali sogleich einen dunkelblauen Niederschlag damit hervorbringt. Durch Gallusaufguss werden diese Salzlösungen anfangs nicht verändert, erst bei Einwirkung der Luft werden sie dadurch blauschwarz gefällt. Schwefelwasserstoff fällt die meisten, besonders bei vorherrschender Säure gar nicht; einige werden jedoch im völlig neutralen Zustande schwarz gefällt, indessen verschwindet dieser Niederschlag beim Zusatze einer Säure. Durch Goldauflösung entsteht in verdünnten Eisenoxydulsalzlösungen ein blauer Niederschlag, welcher fein zertheiltes Gold ist. Vor dem Löthrohre mit Borax oder

Digitized by Google

phosphors. Natron erhitzt, werden sie in der äussern Flamme roth, in der innern grün, beim Erkalten verschwindet aber die Farbe zum Theil oder ganz wieder.

378. Das *Eisenoxyduloxyd, schwarzes Eisenoxyd, Eisenmohr, Ferrum oxydulatum nigrum, Oxydulum Ferri nigrum, Aethiops martialis, Oxydum ferroso-ferricum,* scheint zuerst von Lemery dem Jüngern als eigenthümlicher Körper im Jahre 1735 erkannt worden zu seyn; er hat es wenigstens zuerst in den Arzneischatz eingeführt, und durch Behandlung des gefeilten Eisens mit Wasser bei der gewöhnlichen T. rein zu bereiten gesucht. Dieses von ihm *Aethiops martialis* genannte, lockere, leichte und in Säuren leicht lösliche Präparat erfordert längere Zeit (4—5 Tage) zur Darstellung. Daher schlug Majault im J. 1757 vor, dasselbe aus dem Eisenoxyd durch wiederholtes Abbrennen von Olivenöl abzuscheiden, und Vauquelin hat im J. 1792 dazu die Theilung des O. zwischen 1 Th. rothem Oxyde und 2 Th. metallischem Eisen in der Glühhitze empfohlen, ein Verfahren, das von Buchholz durch richtigere Bestimmung des Verhältnisses (auf 20 Th. Eisen 71 Th. rothes Oxyd) verbessert worden ist. Die von Majault vorgeschlagene Bereitungsart würde aber vom Freiherrn v. Jacquin dadurch um Vieles verbessert, dass das rothe Oxyd mit dem Öle zu einem feuchten Pulver angerieben, in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, und bis zur völligen Zerstörung des Öls darin erhalten wurde. Wiewol nun dieses Verfahren ein mit Kohle vermengtes Oxyduloxyd liefert, so ist es doch wegen seiner bei entsprechender Ausführung ziemlich gleichförmigen Beschaffenheit von mehreren Pharmacopoeen aufgenommen worden. Zum medizinischen Gebrauche wird nämlich ein möglichst gleichförmiger, in Säuren leicht löslicher und leicht verdaulicher Eisenmohr verlangt, welcher nach der öst. Ph. auf folgende Weise dargestellt wird: frisch (aus reinem schwefels. Eisenoxydul mittelst reinem kohlens. Kali) gefälltes kohlens. haltiges Eisenoxydulhydrat, wird gut ausgesüsst, getrocknet (wodurch es grösstentheils unter Verlust von Kohlens. in Oxydhydrat um-

Digitized by Google

gewandelt wird), und mit der nöthigen Menge Leinöl zu einem steifen Teig angemacht, welcher in einem bedeckten Tiegel oder grauen Kruge in gelinder Glühhitze so lange erhalten wird, bis das Öl vollständig zerstört ist, und kein Rauch sich mehr entwickelt; worauf die Masse nach dem Erkalten fein gepulvert, und in einem trocknen gut verschlossenen Gefässe aufbewahret wird. Die Hitze darf hier nicht bis zum Weissglühen steigen, sonst wird das Eisenoxydul reducirt; beim gelinden Glühen des (aus Öl und Kohlensäure haltigen Eisenoxydul-Oxydhydrat gebildeten) Teiges wird die Kohlensäure und das Wasser ausgetrieben, und das Eisenoxyd zersetzt, indem das Öl zum Theil auf Kosten seines Oxygens verbrennt, und das dadurch entstehende Oxydul mit dem noch vorhandenen Oxyd und mit etwas (durch die unvollständige Verbrennung des Öls ausgeschiedener) Kohle den Eisenmohr bildet. Um die zum Theil eingeäscherte Kohle davon zu trennen, ist es zweckmässig, die obere, durch eine lichtere Farbe sich charakterisirende Schichte wegzuwerfen.

379. In der Natur kommt das Eisenoxyduloxyd als *Magneteisenstein* $= \dot{Fe} + \ddot{Fe}$, im Chromeisen, mit Säuren in mehreren Salzen, insbesondere mit Kohlens. und Schwefels., in den sogenannten Stahlwassern vor. Der Hammerschlag, die beim Weissglühen des Eisens abspringenden Funken und die durch Zerlegung des Wassers mittelst glühendem Eisen gebildete Verbindung gehören ebenfalls hierher. Der *Hammerschlag* oder *Eisensinter* ist stets eine nur im quantitativen Verhältnisse varirende Verbindung von Oxydul und Oxyd. Nach Mosander ist der Hammerschlag $0\dot{Fe} + \ddot{Fe} = 72{,}9\,\dot{Fe} + 27{,}1\,\ddot{Fe}$. Die eisengraue, metallisch glänzende, oder matte, spröde, in Säuren schwer lösliche, durch, über in einer verschlossenen Röhre glühende Eisenfeile, Spähne oder Draht geleitete, Wasserdämpfe erhaltene Verbindung des Eisens mit O. ist nach Gay-Lussac Eisenoxyduloxyd in varirendem Verhältnisse. Nach Löwig soll man es jedoch bei genauer Arbeit stets gleichförmig erhalten. Der *Eisenmohr* ist ein schwarzes oder graulich-

Digitized by Google

schwarzes, lockeres Pulver, ohne Geruch und Geschmack, wird vom Magnete (aber schwach) angezogen; wird in feuchter Luft bräunlich gefärbt, und in Oxyd-Hydrat umgewandelt; löst sich in verdünnten Säuren (Salzsäure) leicht ohne H.-Entwicklung mit Zurücklassung von Kohle zu blassbläulichgrünen Oxyduloxydsalzen auf; wird in der Weissglühhitze zum Theil durch die vorhandene Kohle reducirt; schmilzt aber sonst zu einer spröden, schwarzen, glänzenden, leicht attractorisch werdenden Masse zusammen, die nicht im geringsten glasartig ist; und löst sich nach dem Schmelzen schwer in Säuren auf. Er wird als innerliches Arzneimittel häufig angewendet, und dem metallischen Eisen vorgezogen, indem er sich in der freien (Salz-) Säure des Magens ohne H.-Entwicklung auflöst, und kein Aufstossen, keine Blähungen u. dgl. m. wie dieses verursacht. Daher darf er aber auch kein metallisches Eisen enthalten. Durch Verunreinigung mit Oxyd wird seine Wirksamkeit zwar gesteigert, seine leichtere Verdaulichkeit aber vermindert. Man erkennt diese durch die gelbe oder braune Farbe der Lösung desselben in Salzs. Das *Eisenoxyduloxydhydrat* wird durch Fällen der Eisenoxyduloxydsalze mit Alkalien, oder durch Niederschlagen der Eisenoxydulsalze und Aussetzen an die Luft als ein *schmutziggrüner* Präcipitat gewonnen, *der sich an der Luft schnell in braunes Eisenoxydhydrat umwandelt.* Wird sublimirtes Eisenchlorür mit kohlens. Natron zerlegt, das erhaltene Eisenoxyduloxydhydrat in Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung mit Ätzammoniak gefällt, so erhält man ein *bräunlichschwarzes, sehr magnetisches Eisenoxyduloxydhydrat, das sich an der Luft nicht verändert.* Derselbe Niederschlag wird erhalten, wenn Magneteisenstein bei Ausschluss der Luft in Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung wie oben mit Ammoniak gefällt wird. Dieses schwarze Eisenoxyduloxydhydrat ist zum Arzneigebrauche besonders zu empfehlen. — Mit Säuren bildet das Eisenoxyduloxyd die *Eisenoxyduloxydsalze*, welche mehr oder weniger grün oder gelb gefärbt sind, an der Luft O. anziehen, und in Oxydsalze sich umwandeln, während sie

Digitized by Google

von desoxydirenden Körpern (Hydrothions. u. s. w.) in Oxydulsalze verwandelt werden. Durch kohlens. Kalk werden sie bei dem Siedepuncte in ein basisches *Oxydsalz*, welches *niederfällt*, während das *Eisenoxydulsalz aufgelöst* bleibt, zerlegt. Reine Alkalien fällen sie *grün* und reine blaus. Alkalien *blau*.

380. Der trockne, dunkelgelbe *Rost*, in welchen das Eisen an feuchter Luft sich nach und nach umwandelt, ist Eisenoxydhydrat mit kohlensaurem Eisenoxydul; die sogenannten Sumpferze oder Ocher, der Brauneisenstein sind ähnliche Hydrate, wovon die meisten aber oft eine dreifache Verbindung von Eisenoxyd, Kiesels. und Wasser enthalten, und ausserdem mit Kalk, Sand und andern fremden Stoffen mechanisch gemengt sind. Der Eisenglanz und der Blutstein, *Lapis haematites*, ist *natürliches reines Eisenoxyd*. Das *Eisenoxyd* war ohne Zweifel schon lange vor dem Eisen bekannt, Geber wusste es auch bereits im achten Jahrhunderte von den übrigen Eisenerzen zu unterscheiden; indessen gab erst in der letzten Hälfte des siebzehnten Jahrhundertes Kunkel ein Verfahren an, durch heftiges Erhitzen der Eisenfeile in einem weiten offenen Tiegel unter beständigem Umrühren *das braunrothe Eisenoxyd (Crocus Martis adstringens)* darzustellen; und Zwölfer bereitete zu derselben Zeit den nach ihm benannten *Eisensafran* durch Verpuffen des Eisens mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes. Im J. 1698 schlug Stahl aus seiner *Stahltinctur (Tinctura Martis alcalina)* durch Säuren das *Eisenoxydhydrat* nieder, und wendete es nach dem Auswaschen und Trocknen unter dem Namen *Crocus Martis aperitivus Stahlii* als Arzneimittel an. Endlich beschrieb Westrumb in seinem Handbuche der Apothekerkunst vom Jahre 1798 zuerst dessen Bereitung durch Zersetzung des schwefels. Eisenoxyduls mit Alkalien, welche nachher allgemein angewendet worden ist. Im unreinen Zustande wird das Eisenoxyd bei Bereitung der rauchenden Schwefelsäure als Colcotar gewonnen.

Digitized by Google

Das *Eisenoxyd, Ferrum oxydatum rubrum, Oxydum ferricum,* $\ddot{F}e$ = 97,8426 — 69,338 Fe + 30,662 O., erhält man rein durch anhaltendes Glühen der Eisenfeile in einem Tiegel unter Luftzutritt, bis sie vollkommen braunroth ist, und vom Magnet nicht mehr angezogen wird, oder durch Ausglühen des aus einer reinen Eisenauflösung mittelst kohlens. Alkalien erhaltenen, gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages, oder durch Glühen des salpeters. Eisenoxyduls. Das *natürliche* Eisenoxyd kommt in stahlgrauen oder eisenschwarzen Krystallen (als Eisenglanz) vor, welche gerieben ein violettrothes Pulver liefern; häufiger findet es sich in strahlig oder faserig-krystallinischen und dichten Massen von braunrother Farbe (als Rotheisenstein), welche beim Reiben ein blutrothes Pulver geben und ein spec. Gew. von 5 bis 5,22 haben. Das *künstliche* ist ein nicht magnetisches, bräunlichrothes Pulver, dessen Farbe aber nach seinem Aggregatzustande verschieden, bald heller, bald dunkler, bald schwarzbraun und selbst schwarz ist, und beim Erhitzen überhaupt vorübergehend dunkler wird; es ist geschmacklos, in Wasser unlöslich und nicht flüchtig, wiewol es in den Kratern mancher Vulkane in krystallisirtem Zustande vorkommt (sein Entstehen daselbst ist nämlich von dem sublimirten Eisenchloride abzuleiten, wie Mitscherlich gezeigt hat). Das rothe Eisenoxyd wird sehr selten als Arzneimittel, häufig aber im gemeinen Leben als Malerfarbe, zum Poliren u. s. w. benutzt. Mit dem Wasser bildet das Eisenoxyd ein Hydrat. Das *Eisenoxydhydrat,* $\ddot{F}e^2 + \dot{H}^3$ 229,4291 — 85.293 Fe + 14,707 $\dot{H}$, erhält man ziemlich rein (nur mit ein wenig Fällungsmittel verbunden) durch Fällen des wässrigen salzsauren Eisenoxyds mit einem reinen Alkali und Auswaschen des Niederschlages, oder durch Zersetzung der schwefelsauren Eisenoxydlösung mit reinem Kali; unrein durch Niederschlagen der Eisenvitriollösung mit kohlensauren Alkalien als sogenanntes kohlens. Eisenoxyd, *Carbonas Ferri s. Ferrum carbonicum.* Das *natürliche* Eisenoxydhydrat kommt

Digitized by Google

in braunen oder gelben Tafeln und haarförmig krystallisirt vor, sein spec. Gew. ist = 4,0; das *künstliche* ist ein gelblichbraunes, geschmackloses Pulver, welches im Feuer leicht sein Wasser verliert, beim starken Erhitzen sodann verglimmt, ohne aber an Gewicht abzunehmen; welches in Salzs. schnell und ohne Aufbrausen zu einer braungelben Flüssigkeit löslich ist. Das Eisenoxydhydrat dient zur Bereitung mehrerer Eisenoxydsalze, und wird im unreinen Zustande unter dem Namen kohlens. Eisenoxyd als Arzneimittel in der neuesten Zeit wieder gebraucht. Das Eisenoxyd ist im reinen Zustande in conc. Säuren nur schwer und langsam löslich; mit Hülfe der Wärme und des Wassers (als Hydrat) erhält man leichter die Eisenoxydsalze, welche übrigens auch durch höhere Oxydation der Eisenoxydul- und Oxyduloxydsalze an der Luft oder mittelst Salpeters. gebildet werden. Die *Eisenoxydsalze* sind gewöhnlich braun oder gelb manchmal weiss gefärbt, zum Theil in Wasser löslich, von sehr herbem, tintenhaftem Geschmack, zum Theil auch krystallisirbar; durch Kochen mit viel Wasser werden sie in basische und sehr saure Salze zersetzt, wovon erstere gewöhnlich nicht oder nur schwer löslich in Wasser sind. Die Hydrothions., salzs. Zinnoxydul, mehrere Metalle und andere leicht oxydable Stoffe verwandeln sie in Oxydulsalze. Ihre Lösungen werden durch reine, kohlens. und blaus. Alkalien braungelb gefällt, indessen findet dieser Niederschlag nicht statt, wenn die Lösungen organische, nicht flüchtige Stoffe enthalten. (R o s e.) Durch Schwefelblaus. und Mekons. und deren Salze werden sie blutroth gefärbt; durch blaus. Eisenoxydulkali werden sie dunkelblau niedergeschlagen, durch blaus. Eisenoxydkali aber braunroth gefärbt; durch phosphors. und arseniks. Alkalien werden sie weiss, durch bernsteins. Alkalien werden sie braunroth, durch benzoes. Alkalien braun oder fleischfarben, durch Gallustinctur blauschwarz gefällt. Hydrothions. Alkalien fällen die neutralen Lösungen schwarz, der Niederschlag verschwindet aber auf Zusatz von stärkern Säuren. Vor dem Löth-

Digitized by Google

rohre werden sie zu Oxydulsalzen reducirt und grün gefärbt, oder sie werden roth, je nach dem sie in die innere oder äussere Flamme gebracht werden.

Das *salpetersaure Eisenoxydul, Nitras ferrosus, Ferrum oxydulatum nitricum*, erhält man durch Zerlegung einer mit sehr wenig kaltem Wasser bereiteten schwefels. Eisenoxydullösung mit einer auf dieselbe Weise bereiteten salpeters. Kalk- oder Barytlösung durch Entfernung des Gypses oder schwefels. Barytes mittelst eines Filtrums und Krystallisation der bei sehr gelinder Wärme abgedampften Lauge. Es erscheint in hellgrünen Krystallen, welche in Wasser leicht löslich, durch Wärme leicht zerlegbar sind, und als äusserliches Mittel gegen Brandschäden u. s. w., in neueren Zeiten empfohlen werden. — Das *salpeters. Eisenoxyd, Nitras ferricus, Ferrum oxydatum nitricum*, durch Auflösen des Eisens, Eisenoxydes oder Eisenoxydhydrates in Salpeters. bereitet, ist eine beinahe ungefärbte Flüssigkeit, die beim Abdampfen rothbraun wird und eine braune, unkrystallisirbare Masse zurücklässt, manchmal aber in farblosen vierseitigen Säulen anschiesst, die an der Luft zerfliessen, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, und beim Erwärmen braun werden. Das salpeters. Eisenoxyd wurde früher zur Darstellung der Stahl'schen Eisentinctur benutzt, und wird gegenwärtig selbst als Arzneimittel gegen langwierige Durchfälle gebraucht.

381. Das Eisen hat grosse Affinität zum Kohlenstoff, die Verbindungsstufen des *Kohlenstoffeisens* sind aber noch nicht genau ausgemittelt. Die *höchsten Kohlenstoffverbindungen* des Eisens erhält man durch trockne Destillation der pflanzensauren Eisensalze, sie wurden aber bis jetzt für blosse Gemenge von Kohle und Eisenoxydul angesehen. Andere *hohe Verbindungen* des Kohlenstoffes mit Eisen liefern die Cyanverbindungen mit Eisen und den Radicalen der Alkalien und das reine Berlinerblau, wenn sie in verschlossenen Gefässen geglüht werden. Das im ersten Falle erhaltene Kohleneisen ist $= FeC^2$, während das zweite $= FeC^1$ ist; beide sind schwarze Pulver, welche sich bei sehr geringer Hitze entzünden, und wie Schwamm verbrennen. *Niedrigere Verbindungsstufen* des Eisens mit Kohlenstoff sind das Roheisen und der Stahl. Das *Guss-* oder *Roheisen* enthält eine verschiedenartig grosse Menge Kohlenstoff und mehrere Metalle, es ist härter, spröder, leichtflüssiger und schwerer oxydirbar als Stabeisen; sein spec. Gewicht ist beiläufig 7,25. Man unterscheidet schwarzes, graues und weisses Gusseisen. Diese Farben und die übrigen verschieden modificirten Eigenschaften verdankt es theils den fremden Beimischungen, theils der bei seiner Bereitung ange-

Digitized by Google

wendeten Hitze und der Art der Abkühlung. Durch langes Aufbewahren unter Wasser wird das Eisen aufgelöst und eine graphitähnliche Masse zurückgelassen. Vom Schwefel wird das Roheisen in der Rothglühhitze nicht angegriffen. Das graue Gusseisen dient zur Bereitung mehrerer pharmaceutischer Gefässe, als: Kesseln, Töpfen, Tiegeln, Retorten u. s. w., und wird zu allerlei Kochgeschirren, zu Kanonen, Kunstwerken, Bijouterien u. s. w., sehr häufig verwendet. Sein Kohlenstoffgehalt wird durch Verbrennung bestimmt. — Der *Stahl, Chalybs,* ist ein kohlehaltiges Eisen mit geringerem Kohlenstoffgehalt, als das Gusseisen; er wird auf verschiedene Weise dargestellt, und verbindet mit der Geschmeidigkeit des Stabeisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Manches manganhaltige Roheisen wird beim Frischen ohne Zusatz in Stahl, *Frischstahl, Rohstahl* umgewandelt, welcher in viereckige schmale Stangen auf eine eigene Weise ausgeschmiedet, *gegerbter Rohstahl* genannt wird. Werden Stangen von (besonders manganhaltigem) Stabeisen in grossen, gut verkitteten Kasten mit Kohlenpulver schichtweise eingelegt und mehrere Tage weissgeglüht, so erhält man den *Brenn-* oder *Cementstahl.* In England bereitet Makintosh Brennstahl, indem er das Eisen in einem langsam fortschreitenden Strom von Kohlenwasserstoffgas erhitzt. Wird Brennstahl sodann mit $^1/_{30}$ Kohle und mit Glaspulver bedeckt in einem Tiegel geschmolzen, so bekommt man den *Gussstahl,* welcher durch die Gleichförmigkeit seiner Masse sich auszeichnet. Zur Erzeugung von gutem Stahl ist immer eine kleine Beimischung von Mangan, Phosphor und vielleicht auch Arsenik nöthig, und Faraday und Stodart haben gezeigt, dass ein sehr geringer Zusatz von Rhodium, oder $^1/_{500}$ Silber, die Güte des Stahles ausserordentlich verbessert, eine Erfahrung, die Berthier auch vom Chrom gemacht hat. Der ostindische *Wootz* verdankt nach Faraday seine Güte einer kleinen Menge Alumium und Kiesel, und der *Meteorstahl* dem Nickel. — Der *Stahl* unterscheidet sich vom Stabeisen durch eine weissere Farbe, durch grössere Härte und Elasticität nach dem Abkühlen, durch geringere Oxydirbarkeit an der Luft, durch leichtere Schmelzbarkeit, durch grössere Dichtigkeit, indem sein spec. Gew. = 7,795 bis 7,9 ist, endlich durch die Eigenschaft, die Magneticität schwieriger aufzunehmen, aber länger zu behalten. Ein Tropfen verdünnte Salpeters. macht auf Stahl gebracht einen schwarzen Fleck, durch Ausscheidung der Kohle; beim Auflösen des Stahles in Säuren bleibt Graphit zurück. Nach Mushet enthält der gewöhnliche Gussstahl 0,01, der härtere Stahl 0,011, der brüchige Stahl 0,02, das weisse Roheisen 0,04, das schwarze Roheisen 0,067 Kohlenstoff. Der Stahl wird im ge-

Digitized by Google

meinen Leben sehr häufig gebraucht, und dient auch zur Verfertigung der chirurgischen Instrumente.

382. Das *kohlens. Eisenoxydul, Carbonas ferrosus, Ferrum oxydulatum carbonicum*, kommt im Mineralreiche vor und findet sich in den Stahlwassern, wird aber durch die Kunst nur schwierig durch Niederschlagen eines Eisenoxydulsalzes mit kohlens. Alkalien bei vollständigem Ausschluss der Luft dargestellt. Moldenhawer, Daum, Pettenkofer, Geiger u. m. A., haben verschiedene Methoden vorgeschlagen, den Präcipitat zu trocknen, als unter der Luftpumpe, in einer Schweinsblase, durch Auspressen zwischen mit Alcohol oder Äther befeuchtetem Fliesspapier u. s. f.; nicht geringer ist auch die Schwierigkeit, ihn aufzubewahren. Dieses Salz ist aber nicht officinell. Das *kohlensaure Eisenoxydul* ist ein weissgrünliches, magnetisches, in Säuren unter starkem Brausen lösliches Pulver, welches an der Luft und im lufthaltigen Wasser schnell grün und braun wird, und dabei seine Kohlens. grösstentheils fahren lässt, und in Eisenoxydhydrat sich umwandelt, welches noch etwas Kohlensäure enthält und in diesem Zustande angewendet wird. — Das kohlensaure Eisenoxydul ist im Kohlens. haltigen Wasser auflöslich. Solche Lösungen kommen in der Natur unter dem Namen *Stahlwasser* vor. Diese sind in der Regel wasserklar, von niederer Temperatur, zusammenziehendem, oft tintenartigem Geschmack, an sich ohne Geruch, verursachen sie durch ihren Kohlensäuregehalt ein eigenthümliches Prickeln in der Nase; enthalten gewöhnlich eine beträchtliche Menge schwefelsaure, salzs. und kohlens. Salze, in geringerer Menge Mangan, Strontian, Lithion und phosphors. Salze, als flüchtige Bestandtheile kohlens. Gas und geringe Quantitäten von Stickgas und Schwefelwasserstoffgas. Sie färben sich mit Gallustinctur an der Luft nach und nach blauschwarz, mit blaus. Eisenoxydkali und Goldauflösung, besonders auf Zusatz einer stärkeren Säure aber sogleich blau, indem ihr vorwaltender, oder sie medizinisch charakterisirender Bestandtheil Eisenoxydul ist. Man unterscheidet *salinische, alkalisch-salinische* und *alkalisch-erdige Eisenwasser.* Pyrmont, Driburg, Rohitsch, Franzensbad, Spaa u. dgl. m. *Künstliches* kohlens. Eisenoxydul haltiges Wasser erhält man durch Auflösen von feinem Eisendraht in kohlens. Wasser. Nach Döbereiner erhält man *Stahlwasser zum Baden*, wenn mit 200 bis 250 Mass Wasser 380 Gran Vitriolöl und 516 Gran frischbereitetes schwefels. Eisenoxydul, in wenig Wasser gelöst, vermischt, und dem Gemische unter fleissigem Umrühren eine Lösung von 840 Gran einfach kohlens. Kali in dem vier- bis sechsfachen Gewichte Wasser zugesetzt wird. Die freie Schwefels. entwickelt aus dem Überschusse des kohlens. Kali so viel Kohlensäure, dass das

Digitized by Google

kohlens. Eisenoxydul aufgelöst bleibt. Die Stahlwasser werden getrunken und zu Bädern benutzt. — Die *Stahl'sche alkalische Eisentinctur, Tinctura Martis alcalisata Stahlii*, ist *kohlens. Eisenoxydkali mit überschüssigem Kali und mit salpeters. Kali*, und wird erhalten, wenn Eisenfeile in starker Salpeters. aufgelöst, und die Auflösung mit conc. einfach kohlens. Kalilösung so lange versetzt wird, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist. Sie ist eine dunkelbraune, fast undurchsichtige, herb metallisch schmeckende Flüssigkeit, die sowol beim Verdünnen mit Wasser, als auch beim Erhitzen, beim Zusatz von Säuren u. s. w., zersetzt wird. Sie ist ausser Gebrauch gesetzt.

383. Das *Eisencyanür, einfach Cyaneisen, Cyanuretum Ferri*, $FeCy = 66{,}9124$, *einfach blaus. Eisenoxydul, Hydrocyanas ferrosus*, $FeCyH$, oder $FeCyH$, erhält man rein, indem man reines, frisch gefälltes und noch feuchtes Pariserblau mit wässriger Hydrothions. digerirt, weniger rein durch Fällen der blaus. Alkalien oder blaus. Eisenoxydulalkalien mit einer reinen (eisenoxydfreien) Eisenoxydulsalzlösung, oder durch Zersetzung der blaus. Eisenoxydulkalilösung mit Schwefels., Phosphors. u. s. w. in der Hitze. Dieses *wässerige Eisencyanür*, oder das *blaus. Eisenoxydul*, erscheint gewöhnlich als eine weisse Salzmasse, oder als ein weisser Niederschlag, nach Robiquet aber in gelben glänzenden krystallinischen Körnern, und wird an der Luft blau. Das *wasserfreie Eisencyanür*, welches man durch Erhitzen des vorigen, oder des blaus. Eisenoxydulammoniaks bei Ausschluss der Luft erhält, ist graugelb, verändert sich an der Luft nicht, wird aber bei stärkerer Erhitzung zerstört. Das blaus. Eisenoxydul und das einfach Cyaneisen verbinden sich gerne mit andern blaus. Salzen und Cyanmetallen. Diese *blaus. Eisenoxyduldoppelsalze* und *Cyaneisenmetalle* sind gewöhnlich so zusammengesetzt, dass auf 1 M. G. des blaus. Eisenoxyduls oder Cyaneisens 2 M. G. des andern blaus. Salzes oder Cyanmetalles kommen. Die blaus. Eisenoxydulsalze sind entweder weiss oder gelblich, braun, blau u. s. w. gefärbt, während die Cyaneisenmetalle gewöhnlich weiss sind. Sie halten das Eisen so fest, dass es durch die gewöhnlichen Reagentien, ohne die Verbindung durch Hitze zu zerstören, nicht auszumitteln ist; werden sie mit andern Säuren behandelt, so erhält man die *Eisenblaus.*, das *dreifach blausaure Eisenoxydul*, die *Eisen-Cyanwasserstoffsäure*, das *Wasserstoffeisencyanür, Acidum ferro-cyanicum*, $2FeCy + 4CyH + 2H = 293{,}2771 - 45{,}631\,Fe + 46{,}699\,CyH + 7{,}670\,H$. Sie wird gewöhnlich durch Zerlegung der wässrigen blaus. Eisenoxydulbarytlösung mittelst der genau den Baryt sättigenden Menge Schwefels. bei Ausschluss der Luft und niedriger T., oder durch Fällung des Kali aus einer gesättigten wässrigen heissen

Digitized by Google

blaus. Eisenoxydulkalilösung mittelst der nöthigen, in Weingeist gelösten Menge Weins., oder durch Zerlegung von in Wasser vertheiltem blaus. Eisenoxydul-, Blei- oder Kupferoxyd mit Hydrothions. und schnelles Abdampfen des Filtrats unter der Luftpumpe mit Vitriolöl, oder durch kalte Digestion des Pariserblaues mit conc. Salzs. bis zur gänzlichen Entfärbung und so lange fortgesetztes Auswaschen des Rückstandes mit derselben Säure, bis sie nicht mehr sich braun färbt, Trocknen des Ungelösten in einem mit Kalk gefüllten Gefässe, endlich durch Auflösen in starkem Weingeiste und freiwillige Verdunstung des Filtrats dargestellt. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Krystallisiren oder durch Auswaschen mit demselben wird sie gereiniget. Sie schiesst bei Ausschluss der Luft in farblosen Krystallen an, welche geruchlos, angenehm sauer schmeckend sind, und stark sauer reagiren; an der (besonders warmen) Luft werden sie unter Entwicklung von Blaus. schnell in Berlinerblau umgewandelt; beim Erhitzen entwickeln sie Blaus., blaus. und kohlens. Ammoniak, und lassen Kohleneisen zurück. Mit Basen liefert diese Verbindung (zusammengesetzte Säure) die blaus. Eisenoxyduldoppelsalze.

384. Das *blaus. Eisenoxydulkali, Blutlaugensalz, einfach Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür, Eisencyankalium, Prussias Lixivae et Ferri, Lixivium sanguinis, Kali ferro-hydrocyanicum, Kalium ferro-cyanatum, Cyanuretum Ferri et Kalii, Cyanetum Kalii cum Cyanureto Ferri*, $2\,K\ddot{C}y + Fe\ddot{C}y = 230{,}8778$, das krystallisirte Salz, $2\,K\ddot{C}y + Fe\ddot{C}y + 3\ddot{H} = 264{,}6218 - 37{,}028\,K + 12{,}819\,Fe + 37{,}402\,Cy + 12{,}751\,\ddot{H}$, wird in chemischen Fabriken *im Grossen* durch Calcination thierischer (stickstoffhaltiger) Substanzen wie Blut, Horn, Klauen u. dergl. mit Alkalien in eisernen Gefässen, oder auch mit einem Zusatz von Eisen, Aussüssen der geschmolzenen Masse, Abdampfen und Reinigen durch Krystallisation, oder durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 3 Th. trocknen Blutes, 1 Th. Salpeter und $^1/_{20}$ des angewandten Blutes Hammerschlages in verschlossenen Gefässen dargestellt. Bei dem Glühen getrockneter thierischer Substanzen mit kohlens. Kali und Eisen treten Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyan zusammen, indem dieses ein Bestreben hat mit Kalium (das aus dem kohlens. Kali durch den Kohlenstoff der thierischen Substanzen hergestellt wird), Cyankalium zu bilden, und mit dem Eisen sich zu Cyaneisen zu vereinigen, welche nun zusammen das Kaliumeisencyanür jedoch im unreinen Zustande darstellen. Beim Rothglühen eines getrockneten Gemenges von coagulirtem Blute mit Salpeter und Hammerschlag in bedeckten gusseisernen Gefässen, bis kein Rauch mehr erscheint, bildet sich Cyaneisenkalium und kohlens. Kali, beim Auflösen in Wasser verwandelt sich ersteres in blaus. Eisen-

Digitized by Google

oxydulkali, wird sodann die filtrirte Lauge bis auf 1,28 spec. Gew. verdampft, so scheidet sich das doppelt kohlens. Kali in Krystallen aus, und kann nach einiger Zeit (12 Stunden) entfernt werden, während die rückständige Lauge beim Abdampfen bis auf 1,30 spec. Gew. das blaus. Eisenoxydulkali in Krystallen liefert. *Im Kleinen* erhält man dieses Salz *reiner*, wenn man gepulvertes reines Berlinerblau in kochende, wässrige, kohlens. oder Ätzkalilauge einträgt, die trübe braune Flüssigkeit filtrirt, durch Abdampfen krystallisirt, und durch Umkrystallisiren reiniget. Das Berlinerblau ist Eisencyanür mit Eisencyanid; letzteres wird von dem Alkali zersetzt, indem dieses selbst in Kalium und O, zerfällt, und durch Zerlegung des Eisencyanids, Eisenoxyd und Kaliumcyanid bildet, welches mit dem vorhandenen Eisencyanür zur verlangten Verbindung sich vereinigt; oder das dreifach blausaure Eisenoxyduloxyd (Berlinerblau) wird durch das Kali zersetzt, indem Eisenoxyd ausgeschieden wird, und das Kali mit dem dreifach blausauren Eisenoxydul sich vereiniget. — Das *blausaure Eisenoxydulkali* krystallisirt in gelben, durchscheinenden, niedrigen, meistens tafelartigen, rechtwinkligen Säulen öfters mit abgestumpften Ecken und Kanten, hat keinen Geruch, einen eigenthümlichen etwas stechend salzigen, bitterlichsüssen Geschmack, und ein spec. Gew. von 1,832. Bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft unveränderlich, verwittert es erst bei ungefähr 40° C.; beim gelinden Erhitzen verliert es sein Wasser (welches 12 Proc. beträgt), und verwandelt sich in wasserleeres Kaliumeisencyanür oder einfach Cyaneisenkalium, welches als eine weisse, leicht zerreibliche Masse erscheint; bei stärkerer Erhitzung entwickelt es Stickgas und es bleibt Cyankalium mit Kohleneisen zurück. Es ist in ungefähr 4 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Wasser löslich, in Weingeist aber unlöslich; daher lässt auch seine wässrige Lösung beim Zusatz von Alkohol im Überschuss wasserfreies weisses Cyaneisenkalium fallen. Verdünnte Schwefels., Salzs. oder Phosphors. entwickeln daraus in der Wärme Blaus. Mit Metalloxydullösungen bringt seine Auflösung verschieden gefärbte Niederschläge hervor, welche Cyaneisenmetalle sind. Es wird erst in der neuesten Zeit, aber äusserst selten, als Arzneimittel gebraucht, dient aber zur Bereitung der Blaus., des Berlinerblaus, auch zur Stahlbereitung, und ist ein vorzügliches Reagens auf Eisenoxydsalze. Das käufliche Salz ist gewöhnlich mit schwefels. Kali verunreinigt, und fällt daher salzs., salpeters. oder essigs. Barytlösung weiss (Schwerspath), indessen ist diese Verunreinigung bei seiner pharmaceutischen Verwendung von keinem Belange.

Digitized by Google

385. Das *blausaure Eisenoxydul-Zinkoxyd, Zinkeisencyanür, Zincum ferro-hydrocyanicum, Prussias Zinci et Ferri, Cyanuretum Ferri zincicum*, $CeGy + 2ZnGy + 3H$, wird erhalten, wenn reine eisenfreie, schwefels. Zinkoxydlösung mit der nöthigen Menge wässrigem blaus. Eisenoxydulkali gefällt, und der Niederschlag gut ausgewaschen wird. Es erscheint als ein weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches, geschmackloses Pulver, welches in der Hitze zerstört wird, und in der neuesten Zeit in den Arzneischatz aufgenommen worden ist.

386. Das *blausaure Eisenoxyduloxyd, Eisencyanürcyanid, Pariserblau, Berlinerblau, Ferrum hydrocyanicum oxydo-oxydulatum, Prussias ferroso-ferricus, Cyanuretum Ferri cum Cyaneto Ferri, Ferrum hydrocyanicum s. borussicum, Caeruleum parisiense s. berolinense purum*, $3FeGy + 2FeGy^3 = 534{,}3690$, oder im wasserhaltigen Zustande $3FeGy + 2FeGy^3 + 10H = 646{,}8480 - 31{,}03\ FeGy + 51{,}58\ FeGy^3 + 17{,}39\ H$, wurde im Jahre 1704 von Diesbach und Dippel entdeckt, und bildet sich, wenn ein Eisenoxyduloxydsalz mit blausaurem Alkali, oder wenn blaus. Eisenoxydulalkali mit einem Eisenoxydsalz, oder wenn blaus. Eisenoxydalkali mit einem Eisenoxydulsalz zusammentrifft, oder wenn einfach oder dreifach blaus. Eisenoxydul höher oxydirt, oder blaus. Eisenoxyd desoxydirt wird. Man erhält das Pariserblau *im Grossen*, indem man 10 Th. blaus. Eisenoxydulkali mit 11 Th. Eisenvitriol fällt, und den schmutziggrünen Niederschlag an der Luft oder durch chlorichts. Kalk höher oxydirt und blau werden lässt. Nach dem Auswaschen des Niederschlages rührt man die feuchte Masse gewöhnlich mit Gummiwasser oder einer Lösung von gerösteter Stärke an, presst sie vorsichtig, und bringt sie in Formen zerschnitten auf die Dörre. Werden der Eisenvitriollösung 2—4 Th. Alaun vor der Fällung zugesetzt, so erhält man das unreine *Pariser-*, oder das *Berlinerblau* (mit Alaunerde), und wird die Eisenvitriollösung vorher mit Bittersalz und Zinkvitriol versetzt, so liefert sie nach dem Fällen das *Mineralblau*, ein noch helleres Product, als das vorige. *Im Kleinen* erhält man sehr reines Berlinerblau zum medizinischen Gebrauche durch Niederschlagen einer verdünnten salzs. oder salpeters. Eisenoxydlösung mit wässrigem blausauren Eisenoxydulkali und durch Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. Es ist in diesem Zustande eine lose zusammenhängende, leicht zerreibliche, dunkelblaue Masse, von muschligem, glänzenden, kupferrothen Bruch und schwärzlichblauen Strich, unauflöslich in Wasser und wässrigen Säuren, geruch- und geschmacklos, verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Eisenoxyd, verwandelt sich beim Behandeln mit Ätzkali oder kohlens. Kali in Eisenoxydhydrat und Kaliumeisencyanür. Durch

Digitized by Google

Hydrothions. wird es entfärbt, und unter Abscheidung von Schwefel in einfach blaus. Eisenoxydul umgewandelt. Dieses Salz wird in der neuesten Zeit als innerliches Arzneimittel angewendet. Das Berlinerblau wird zur Bereitung von Cyaneisenkalium und Cyanquecksilber, als Malerfarbe, in der Färberei u. s. w. benutzt. —

Das *lösliche basische Berlinerblau* $= 18\,\dot{F}e\ddot{C}y + 8\,\dot{F}e\ddot{C}y^3 + 4\,\ddot{F}e$, wird erhalten durch theilweise Zerlegung von blaus. Eisenoxydulkali, mittelst eines Eisenoxydul- oder Oxydsalzes. Es ist ebenfalls blau, *löst sich in reinem* (salzfreien) *Wasser* auf und färbt es blau, die Flüssigkeit wird durch Salze und Weingeist wieder zersetzt. Daher ist das blaus. Eisenoxydulkali zur Bestimmung der Menge des Eisens bei Analysen nur ein unsicheres Mittel, und aus derselben Ursache ist bei der Berlinerblaufabrication ein Überschuss des Fällungsmittels von so nachtheiligem Einfluss auf die Quantität des Präcipitates.

387. Das *blaus. Eisenoxyd, anderthalb Cyaneisen, Eisencyanid, Cyanetum Ferri*, $\ddot{F}e\ddot{C}y^3 = 166{,}8159$, wurde von Gmelin in dem blaus. Eisenoxydkali nachgewiesen. Es ist für sich noch nicht, sondern nur in Verbindung mit andern Cyanmetallen oder blaus. Salzen bekannt, welche auf 2 M. G. blaus. Eisenoxyd oder Eisencyanid 3 M. G. des andern blaus. Salzes oder Cyanmetalles enthalten. — Das *blaus. Eisenoxydkali, anderthalb Cyaneisenkalium, rothes Cyaneisenkalium, rothes blaus. Eisenkali, Kaliumeisencyanid*, $3K\ddot{C}y + \ddot{F}e\ddot{C}y^3 = 412{,}7640$, erhält man, wenn man durch eine blaus. Eisenoxydulkalilösung so lange reines Chlorgas streichen lässt, bis die Flüssigkeit eine salzs. Eisenoxydlösung nicht mehr blau färbt; worauf sie rasch eingedampft, von dem ausgeschiedenen Berlinerblau abfiltrirt und krystallisirt wird. Man digerirt zu diesem Zwecke auch Berlinerblau mit chlorichts. Kali, oder vermischt nach Löwig 2 Unzen in Wasser gelöstes, einfach blaus. Eisenoxydulkali mit 2 Drachmen Brom, und verfährt übrigens wie oben. Es krystallisirt in hyacinthrothen vierseitigen Säulen mit vierseitigen Pyramiden zugespitzt, welche luftbeständig sind, keinen Geruch, einen etwas herben, salzigen Geschmack haben, und in 3,8 kaltem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Es fällt die Eisenoxydul- und Oxyduloxydsalze blau, und färbt die Eisenoxydsalze braun, ist daher ein sehr gutes Reagens auf Eisenoxydul, und dient auch zugleich zur Entdeckung desselben in den Eisenoxydsalzen. — *Das dreifach blaus. Eisenoxyd, das Wasserstoffeisencyanid*, $\ddot{F}e\ddot{C}y^3 + 3\,\ddot{C}yH = 269{,}5332 - 61{,}891\,\ddot{F}e\ddot{C}y^3 + 38{,}109\,\ddot{C}yH$, erhält man nach Gmelin durch Zerlegung des rothen blausauren Eisenoxydbleioxyds mit Schwefels. Es erscheint in braungelben, säuerlich herb schmeckenden und sauer reagirenden Nadeln, welche eine gelbe Auflösung liefern, die Eisenoxydulsalze

Digitized by Google

dunkelblau fällt, und Eisenoxydsalze braun färbt, und sich gegen Basen überhaupt wie *eine Säure* verhält.

388. Mit der Schwefelblaus. liefert das Eisenoxydul ein farbloses, *schwefelblaus. Eisenoxydul* oder *wässriges Eisensulfocyanür*, während das Eisenoxyd damit eine dunkelblutrothe Lösung, oder eine trockene, fast schwarze Salzmasse liefert, welche *Eisensulfocyanid* oder *schwefelblaus. Eisenoxyd* ist, und v. Grotthuss seinem Entdecker als Arzneimittel vorgeschlagen wurde.

389. *Phosphoreisen* wird durch starkes Glühen von Eisen mit Kohlenpulver und Phosphors. oder phosphorsäurehaltigen Körpern (Knochen, phosphors. Kalk u. dergl.) gebildet. Das *Eisenphosphorid* ist eine weissgraue, streifige, spröde, leicht schmelzbare Masse, die weder durch Schwefels. noch Salzs. angegriffen wird. *Phosphorhaltiges Eisen* ist *kaltbrüchig*. — Das *phosphors. Eisenoxydul* kommt als blaue Eisenerde in der Natur vor, und wird durch Zerlegung einer Eisenoxydulsalzlösung mit phosphors. Alkali als ein bei Ausschluss der Luft weisser Niederschlag erhalten. — Auch das *phosphors. Eisenoxyduloxyd* findet sich natürlich als Eisenblau und wird künstlich auf dieselbe Weise wie das Vorige bei Luftzutritt dargestellt, und ist blau, unlöslich in Wasser und geschmacklos. — Der Raseneisenstein enthält *einfach phosphors. Eisenoxyd*, welches künstlich durch Fällen einer Eisenoxydsalzlösung mit einem phosphors. Alkali (Natron) dargestellt wird. Es erscheint als ein weisses, in Wasser schwerlösliches Pulver, das als Arzneimittel gebraucht, durch Auflösen in wässriger Phosphors. in den ebenfalls gebräuchlichen *Schobelt'schen Liquor*, oder in *saures phosphors. Eisenoxyd* durch Digeriren mit Ätzkalilösung aber in rothes unlösliches *basisch phosphors. Eisenoxyd* verwandelt wird.

390. **Mit dem Schwefel, zu welchem das Eisen sehr grosse V. und bei der Schweisshitze ein sehr starkes Streben, sich zu einer leichtflüssigen Masse zu vereinigen, zeigt, bildet es fünf Verbindungsstufen.**

Das *erste Eisenuntersulfuret*, $Fe^8S = 93{,}1\,Fe + 6{,}9\,S$, wird erhalten, wenn Hydrogengas über in einer Röhre glühendes basisch schwefelsaures Eisenoxydul geleitet wird. Es wurde von Arfvedson entdeckt, ist ein schwarzgraues Pulver, welches durch Druck Metallglanz annimmt, und in Säuren unter Entwicklung von 7 Vol. Hydrogengas und 1 Vol. Hydrothiongas leicht löslich ist. — Das *zweite Eisenuntersulfuret*, $\dot{F}e = 87{,}9574$, wird, wie das Vorige, durch Desoxydation des wasserfreien schwefels. Eisenoxyduls dargestellt, hat mit dem obigen Sulfuret gleiche Eigenschaften, nur

Digitized by Google

entwickelt es bei seiner Lösung in Säuren nur 1 Vol. Hydrogengas und 1 Vol. Hydrothiongas. Beide diese Schwefelungsstufen des Eisens nehmen bei der Glühhitze aus dem Schwefelhydrogen den Schwefel auf, und bilden damit eine dem Magnetkies gleiche Verbindung.

391. Das *einfach Schwefeleisen, Eisensulfuret, Ferrum sulfuratum, Sulfuretum Ferri,* Fe — 54,0370 — 62,77 Fe + 37,23 S, kommt natürlich im Magnetkies, Leberkies, im Buntkupfererz vor, und bildet sich beim Erhitzen von Stabeisen und Schwefel. Man erhält es am besten, wenn man dünne zerschnittene Eisenplatten in einem verschlossenen Gefässe mit Schwefel erglühen lässt; die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung, und die Masse wird so lange erhitzt (ohne sie zu schmelzen), bis aller überschüssiger Schwefel verflüchtiget ist. Es wird auch auf andere Weise bereitet, z. B. indem man auf 3 Th. in einem Tiegel glühende Eisenfeile 2 Th. Schwefel bringt, oder indem man eine weissglühende Eisenstange in einen gusseisernen Tiegel bringt, worin sich Schwefel befindet (das gebildete Schwefeleisen fliesst von der Stange ab, diese wird herausgezogen, und dasselbe Verfahren so lange wiederholt, bis der Tiegel mit Schwefeleisen angefüllt ist); oder man bestreut eine bis zur Schweisshitze erhitzte Eisenstange mit Schwefel, und lässt das Schwefeleisen abfliessen. Indessen erhält man auf diese Arten meistens Gemische von einfach Schwefeleisen mit einer höheren Schwefelungsstufe desselben. Das *hydrothions. Eisenoxydul* oder *wasserhaltige Eisensulfuret* erhält man durch Fällen einer Eisenoxydulsalzlösung mit Hydrothions. oder hydrothions. Salzen, wird aber im unreineren Zustande (mit schwefelsaurem Eisenoxydul gemengt) erhalten, indem man ein mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Gemenge von 2 Th. Schwefel und 3 Th. Eisenfeile in einem Glaskolben erhitzt. Werden grössere Mengen auf einmal erhitzt, so steigt die Erhitzung bei der Vereinigung bis zur Entzündung. Es kommt auch im Mineralreiche, aber selten vor, und ist da die Veranlassung zur Selbstentzündung der Steinkohlen in den Gruben, und oft

Digitized by Google

auch ausserhalb derselben. Das *Eisensulfuret* ist im reinsten Zustande eine metallischglänzende, im Bruche gelbliche, und ein gelbliches vom Magnete gezogenes Pulver liefernde Masse; wird aber gewöhnlich schwärzlichgrau, oft pfauenschweifig angelaufen erhalten. Das auf nassem Wege bereitete ist ein schwarzes Pulver, welches im feuchten Zustande an der Luft bald grauweiss wird, indem sich das Eisen oxydirt, und Schwefel ausgeschieden wird. Es verwittert an der Luft, und verwandelt sich unter, bei grösseren Massen bis zur Entzündung steigender, Temperaturerhöhung in schwefels. Eisenoxydul (künstliche Vulkane, Entzündung der Kohlen in den Bergwerken und ausserhalb derselben). Dieselbe Umwandlung findet beim Erhitzen an der Luft Statt. Das Eisensulfuret schmilzt in der Weissglühhitze, und bleibt in verschlossenen Gefässen unverändert. Es löst sich im Wasser nicht auf, ausgenommen im frisch gefällten Zustande, wo es salzfreies Wasser grün färbt. Verdünnte Schwefels. und Salzs. entwickeln daraus Hydrothions., und lösen es vollständig auf. Das Fisensulfuret ist eine *Schwefelbase*. Es dient zur Bereitung des Schwefelwasserstoffes, welcher besonders rasch aus dem auf nassem Wege bereiteten Schwefeleisen entbunden wird. —

Das *Eisensesquifulfuret, anderthalb Schwefeleisen,* $\dddot{F}e$=128,1904, kommt in dem Kupferkies natürlich vor, und wird auf trocknem Wege bereitet, indem man über bis auf + 00 C. erhitztes Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat Hydrothiongas strömen lässt, auf nassem Wege aber, indem man eine neutrale schwefels. Eisenoxydlösung in wässerige Hydrothions. oder eine hydrothions. Salzlösung tropfenweise einträgt. Es hat, auf trocknem Wege dargestellt, eine graue, ins Gelbe ziehende Farbe, welche beim gelinden Erhitzen im luftleeren Raume deutlicher hervortritt und zugleich mehr Glanz zeigt, ist nicht magnetisch, entwickelt so wie das auf nassem Wege erhaltene schwarze pulverige *Sesquisulfurethydrat* mit verdünnten Säuren Hydrothions. und lässt Eisenbisulfuret zurück. Beim anfangenden Glühen wird es zersetzt, verliert $^1/_9$ seines Schwefelgehaltes und verwandelt sich in Magnetkies. Es ist ebenfalls eine Schwefelbase, nicht officinell. — Das *Eisenbisulfuret, doppelt Schwefeleisen, Ferrum bisulfuratum, Bisulfuretum Ferri*

Digitized by Google

$\ddot{F}e = 74{,}1535 - 45{,}74\,Fe + 54{,}26S$, ist als Schwefelkies, Wasserkies u. dgl. eines der verbreitetsten Mineralien und wird künstlich dargestellt, indem man einfach Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel gut zusammen reibt, und das Gemenge bei einer T., die nicht bis zum Glühen geht, anhaltend erhitzt; der überschüssige Schwefel verflüchtiget sich, das Schwefeleisen nimmt aber noch einmal so viel Schwefel auf und bildet damit doppelt Schwefeleisen. Dasselbe erhält man durch Behandeln des über 100° C erhitzten, aber nicht glühenden Eisenoxyds oder Oxydhydrats mit Hydrothiongas. Wendet man zu diesem Ende krystallisirtes natürliches Eisenoxyd-Oxydul, oder Eisenoxyd, Oxydhydrat oder kohlens. Eisenoxydul an, so behalten sie dabei ganz ihre Krystallgestalt bei und wandeln sich in Schwefeleisen in einer fremden Krystallform (in Afterkrystalle — Epigenie) um. Wird die Operation unterbrochen, bevor noch das Eisen ganz mit Schwefel gesättiget ist und wird das Gemenge von Eisensulfuret mit einer etwas höheren Schwefelungsstufe der feuchten Luft ausgesetzt, so überkleidet es sich so lange mit Salzkrystallen von schwefels. Eisenoxydul, bis die zurückbleibende Masse gänzlich in Eisenbisulfuret umgewandelt ist. Damit kommt auch die Verwitterung des Magnetkieses überein. — Der *Schwefelkies* hat eine hell messinggelbe Farbe, Metallglanz, krystallisirt in Würfeln und ihren Abänderungen von 4,981 spec. Gew., gibt am Stahle Funken, ist nicht magnetisch und wird von Säuren, ausser Salpeters. und Königswasser, nicht angegriffen. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen verliert er eine gewisse Menge Schwefel und lässt Eisensulfuret mit Bisulfuret oder mit Sesquisulfuret zurück. Das *künstliche Eisenbisulfuret* ist ein voluminöses, dunkelgelbes, metallisch glänzendes Pulver, welches von Schwefels. und Salzs. nicht angegriffen wird und sich übrigens wie das natürliche verhält. Der *Magnetkies*, ein natürliches krystallinisches Schwefeleisen, welches vom Magnete gezogen wird, ein spec. Gew. von 4,5 hat, an der feuchten Luft sehr leicht verwittert und schwefels. Eisenoxydul liefert, ist entweder $\dot{F}e^6\ddot{F}e$ oder $\dot{F}e^5\ddot{F}e$ (indem darin 100 Th. Eisen mit 68 Th. Schwefel verbunden sind) und wird künstlich fast immer bei der (auf die bereits bekannten Arten) Darstellung von Schwefeleisen erzeugt.

Es scheint, dass das *Eisen* sich *in allen Verhältnissen* mit dem *Schwefel* verbinden lässt, eine sehr geringe Menge Schwefels dem geschmeidigsten Eisen beigemischt, macht dasselbe *rothbrüchig*.

392. Das *schwefels. Eisenoxydul, Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser, Sulfas Oxyduli Ferri cum Aqua, Sulfas fer-*

Digitized by Google

rosus cum Aqua, Ferrum sulfuricum oxydulatum crystallisatum, Vitriolum Martis, Vitriolum viride, Sal Martis $\dot{Fe}\ddot{S} + 6\dot{H} =$ 101,5255 — 27,191 $\dot{Fe}$ + 31,027 $\ddot{S}$ + 41,782 $\dot{H}$ war, wie es scheint, den Alten, bestimmter aber erst im 13. Jhdt. bekannt und bildet sich durch Verwitterung des Schwefeleisens in den Gruben und ausser denselben. Es wird im Grossen auch auf solche Weise gewonnen, indem man geröstete Schwefelkiese, mit Wasser befeuchtet, an der Luft verwittern lässt, die Masse sodann auslaugt, die übersaure Lauge mit Eisen sättiget und zur Krystallisation abraucht. Da aber dieser Eisenvitriol häufig mit andern Metalloxyden (Kupfer, Zink u. dgl.) verunreiniget ist, und durch Kochen seiner Lösung mit metallischem Eisen wol von den übrigen Oxyden, aber nicht vom Zinkoxyde befreit werden kann, so soll er in den Apotheken selbst bereitet werden. Diess geschieht, indem man reine Eisenfeile oder kleine eiserne Nägel in verdünnter Schwefels. auflöst (wobei sich als Nebenproduct Hydrogengas aus dem durch Oxydation des Eisens zerlegten Wasser entwickelt) und die gesättigte, filtrirte Auflösung zur Krystallisation abdampft, worauf man die Krystalle in trockner Luft schnell ohne Anwendung von künstlicher Wärme trocknet und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Das *schwefels. Eisenoxydul krystallisirt* sodann in durchsichtigen, blassbläulichgrünen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, von 1,82 spec. Gew.; hat einen säuerlichen zusammenziehenden, tintenartigen Geschmack; röthet Lackmus; verwittert an der Luft, beschlägt sich mit einem anfangs weissen, dann gelben und braunen Pulver und zerfällt allmälig ganz, sich in basisch schwefels. Eisenoxyd grösstentheils umwandelnd. Es löst sich leicht in 2 Th. kaltem und $\frac{3}{4}$ Th. heissem Wasser; nach Brandes bedarf es aber nicht einmal dieser Menge, sondern ist noch weit löslicher. Die wässerige Lösung oxydirt sich an der Luft sehr begierig und lässt basisches schwefels. Eisenoxyd fallen, sie wird durch Stickoxydgas dunkelbraun gefärbt und dient

Digitized by Google

als Eudiometer. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, und nachdem dieses verdampft ist, lässt es beim Erstarren eine weisse Salzmasse zurück, welche *wasserleeres schwefels. Eisenoxydul* $\dot{Fe}\ddot{S} = 94{,}0378 - 46{,}706\ \dot{Fe} + 53{,}294\ddot{S}$ ist. Wird es sodann weiter unter Luftzutritt erhitzt, so wird es gelb, braun, lässt endlich in der Glühhitze die Schwefels. fahren und verwandelt sich in ein braunrothes etwas Schwefels. haltiges Eisenoxyd, das *Caput mortuum Vitrioli, Engelroth Colcothar* u. s. w. Der Eisenvitriol wird als innerliches und äusserliches Heilmittel gebraucht; bei seiner Verwendung sollen alle jene Substanzen, welche die Eisenoxydulsalze zerlegen, vermieden werden. Er dient auch zum Schwarzfärben, zur Bereitung der Tinte u. dgl. m., wozu oft der kupferhaltige dem reinen vorgezogen wird. Daher muss man den käuflichen oder in den Apotheken vorräthigen Eisenvitriol stets mit Ammoniak (wird blau) digeriren oder seine Lösung mit einem blanken Eisenblech (beschlägt sich mit metallischem Kupfer) oder mit Blutlaugensalz prüfen; auch mit Hydrothionsäure untersuchen, indem diese den reinen Vitriol nicht fällt, darin nur eine schwarze (vom Eisenoxyd), durch Säuren leicht verschwindende, Trübung hervorbringt und mit überschüssigem Ätzkali digeriren, indem die abfiltrirte Flüssigkeit beim Neutralisiren mit Säuren und Versetzen mit kohlens. Kali oder Salmiak durch die entstehenden Niederschläge die fremden Metalloxyde anzeigt.

Das *schwefels. Eisenoxyd, Ferrum sulfuricum oxydatum, Sulfas ferricus* $\dot{Fe}\ddot{S}^3 = 39{,}422\ \dot{Fe} + 60{,}578\ddot{S}$ wird durch Rösten des Eisenvitriols an der Luft bis zum Rothwerden, Lösen der Masse in Wasser, Filtriren, oder durch Kochen der mit ½ M. G. Schwefels. gesäuerter Eisenvitriollösung mit allmälig bis zur vollständigen Oxydation des Eisenoxyduls (welche durch blaus. Eisenoxydkali erkannt wird) zugesetzter Salpeters., oder durch Digeriren des Eisenoxyds oder Oxydhydrats mit conc. Schwefels., Verdünnen der Mischung mit Wasser, Filtriren; durch Abdampfen der auf diese Arten erhaltenen Lösungen bis zur Trockne und Erhitzen der trock-

Digitized by Google

nen blassgelben Salzmasse (um die überschüssige Säure zu entfernen) als eine weisse, in Wasser zu einer braungelben Flüssigkeit ziemlich schwer lösliche Masse erhalten. Die Lösung dient als Reagens auf arabisches Gummi; kann zur Berlinerblau-, zur Eisenoxydhydrat-, zur phosphors. Eisenoxyd- u. s. f. Bereitung verwendet werden und soll auch zum Aufbewahren thierischer Präparate geeignet sein. Sowol das *schwefels. Eisenoxydul* als das *schwefels. Eisenoxyd* bildet mit *Kali* und *Ammoniak* krystallinische Doppelsalze und das *schwefels. Eisenoxydkali*, der *Eisenalaun*, *Sulfas ferrico-kalicus* krystallisirt in farblosen, dem Alaun täuschend und zum Verwechseln ähnlichen, mit demselben ismorphen Formen und besteht aus $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{F}e\ddot{S}^3 + 24\dot{H} = 627{,}2512$.

393. Auch zu dem Jod hat das Eisen sehr starke V.; die unmittelbar und leicht stattfindende Verbindung geht unter sehr starker Wärmeentwicklung vor sich. Das *einfach Jodeisen*, *Eisenjodür*, *Ferrum jodatum*, *Jodetum Ferri* $\ddot{F}e\,\dot{J}^3 = 383{,}5006 - 17{,}691\ Fe + 82{,}309$ J. ist eine braune, in der Rothglühhitze schmelzende, bei höherer T. flüchtige Masse, welche in Wasser in *hydriodsaures Eisenoxydul* sich umwandelt. Man erhält dieses Salz, indem man 2 Th. Jod mit 1 Th. reiner Eisenfeile und ungefähr 10 Th. dest. Wasser zusammenmischt, das dunkelbraune, anfangs sich erhitzende Gemische durch öfteres Umrühren und gelindes Erwärmen schnell zu entfärben sucht, filtrirt und die blassgrüne Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft. Es erscheint in tafelförmigen grünen Krystallen, von herbem, metallischen Geschmack, welche in Wasser leicht löslich sind und eine blassgrüne Flüssigkeit liefern, die an der Luft schnell O. anzieht, sich braun färbt und Eisenoxyd absetzt. Das hydriods. Eisenoxydul wird selbst als Arzneimittel gebraucht und dient zur Bereitung des Jodkaliums.

Das *anderthalb Jodeisen* oder das *Eisenjodid* $\ddot{F}e\,\dot{J}^3 = 541{,}3296$ 12,533 Fe + 87,467 J. wird nicht gebraucht. Das *jodsaure Eisenoxydul*, welches man durch Zersetzung einer schwefels. Eisenoxydullösung mit jods. Kali erhält, bildet einen fleischfarbenen Niederschlag, der sich in der überschüssigen Vitriollösung auflöst und beim Erhitzen der Lösung unter Jodentwicklung in einen gelbbrau-

Digitized by Google

neu Präcipitat umwandelt, welcher *basisch jods. Eisenoxyd* ist. Das *sesquijods. Eisenoxyd*, durch Fällen von salzs. oder besser essigs. Eisenoxyd mit jods. Natron bereitet, ist ein weisses, herb tintenartig schmeckendes, in 500 Th. kaltem Wasser lösliches Pulver, welches in salzs. Eisenoxyd sich aber leicht auflöst, worauf bei seiner Bereitung Rücksicht zu nehmen ist. Diese Salze verpuffen mit violetter Flamme, wenn sie mit brennbaren Körpern erhitzt werden; für sich allein erhitzt, entwickeln sie Jod und O. und lassen Eisenoxyd zurück. Das anderthalb jods. Eisenoxyd wird als Arzneimittel benutzt.

394. Das Eisen verbindet sich begierig mit Chlor, ein in Chlorgas erhitzter Eisendraht verglimmt schnell. Das *einfach Chloreisen, Eisenchlorür, Ferrum chloratum, Chloretum Ferri* $FeCl^1 = 156{,}3726 - 43{,}385\ Fe + 56{,}015\ Cl$ wurde von D'Ayen und John Davy zuerst dargestellt und wird erhalten, entweder indem über in einer Röhre glühenden Eisendraht salzs. Gas geleitet wird oder durch Erhitzen von salzs. Eisenoxydul in verschlossenen Gefässen. Es erscheint entweder in weissen, zarten, atlasglänzenden Blättchen, oder, wiewol etwas unrein, als eine feste, grau und buntfleckige Masse von blättrigem Gefüge. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtiget sich in verschlossenen Gefässen erst bei starker Weissglühhitze. In Wasser verwandelt es sich in salzs. Eisenoxydul und löst sich darin leicht auf. Dieses Salz wird aber gewöhnlich durch Auflösen des Eisens in Salzs. und Krystallisiren der gesättigten filtrirten Auflösung dargestellt. Das *salzs. Eisenoxydul, das wässerige Eisenchlorür, Hydrochloras s. Murias ferrosus, Ferrum muriaticum oxydulatum, Hydras Chloreti Ferri*, krystallisirt in blassgrünen, rhombischen Säulen mit abgestumpften Randkanten, welche 4 M. Gew. Krystallwasser enthalten, einen herben tintenartigen Geschmack haben, an der Luft zerfliessen, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind (indem sie kaum das gleiche Gewicht kaltes Wasser dazu erfordern) und sowol im festen Zustande, als in ihrer Lösung, schnell an der Luft sich oxydiren, braun färben und Eisenoxyd absetzen. Die Auflösung in Weingeist wird

Digitized by Google

unter dem Namen *salzs. Eisentinctur, Tinctura Ferri muriatici, Tinctura Ferri salita,* als Arzneimittel angewendet. — Das *Eisensesquichlorat, anderthalb Chloreisen, Eisenchlorid, Eisenblumen, Sesquichloretum Ferri, Chloridum Ferri, Sub-Bichloretum Ferri; Flores Martis* $Fe\,Cl^3 = 200{,}6376$ — 33,813 Ee + 66,187 Cl, welches schon im 17. Jhdt. bekannt war, erhält man durch Erhitzen von Eisendraht oder fein vertheiltem Eisen in Chlorgas, wobei sich dasselbe an den kälteren Stellen des Gefässes krystallinisch anlegt; oder beim Erhitzen von Eisenchlorür unter Luftzutritt in einer weiten Retorte, wobei es sublimirt, während Eisenoxydul zurückbleibt; oder durch Sublimation von, bis zur Trockne abgedampftem, salzs. Eisenoxyd in einer Retorte, wobei anfangs wässerige Salzs. und salzs. Eisenoxyd sich verflüchtigen und eine niedrigere Verbindungsstufe des Chlors mit Eisen nach der Sublimation des Eisenchlorids zurückbleibt, oder durch Sublimation eines Gemenges von gleichen Theilen calcinirtem Eisenvitriol und Chlorcalcium, wobei das Eisenchlorid sich verflüchtiget und schwefels. Calciumoxyd zurückbleibt. Das Eisenchlorid bildet braune, halb metallisch glänzende Blättchen oder Tafeln, die meistens prächtig regenbogenfarbig, oder pfauenschweifig angelaufen sind, sehr herb tintenartig schmecken und in gelinder Hitze sich verflüchtigen. Sie ziehen an der Luft schnell Feuchtigkeit an, zerfliessen und verwandeln sich dabei, so wie bei ihrer sehr leicht und unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden Auflösung in Wasser in salzs. Eisenoxyd. Weingeist und Äther lösen dieselben ebenfalls leicht auf. Das *salzs. Eisenoxyd, wässerige Eisenchlorid, Hydrochloras Oxydi Ferri, Murias ferricus, Ferrum muriaticum oxydatum,* wird entweder durch Auflösen des Eisenoxydes oder Oxydhydrats in Salzs., oder durch Auflösen des Eisens in Königswasser, oder durch Umwandlung einer mit $\frac{1}{5}$ M. G. Salzs. gesäuerten und erhitzten salzs. Eisenoxydullösung mittelst conc. Salpeters. (der Hälfte des aufgelösten Eisens), oder mittelst Absorption von hineingeleitetem Chlorgas gebildet und durch Abdampfen der Lösung krystallisirt oder

Digitized by Google

trocken dargestellt, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Beim Zusatz der Salpeters. entwickeln sich oft die rothen Dämpfe mit Heftigkeit und in grosser Menge; man muss daher sehr vorsichtig zu Werke gehen, dieselbe in kleinen Parthien eintragen und eine Vorlage zum Auffangen der Dämpfe bereit halten. Beim Abdampfen, welches so lange bei gelinder Wärme fortgesetzt wird, bis ein Tropfen der heissen Flüssigkeit auf einem kalten Metalle erstarrt, scheidet sich durch Zersetzung nicht selten Eisenoxyd aus, oder es setzt sich bei der Verdünnung mit Wasser ab; man muss daher mittelst conc. Salzs. dasselbe wieder auflösen und dann behutsam weiter abdampfen. Lässt man das mit Chlor bereitete und bis zur Trockne abgerauchte Salz an der Luft zerfliessen, ohne dass es aber dabei Oxyd ausscheidet, und dampft man die helle Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz ab, so erhält man nach dem Erkalten eine aus gelben Nadeln bestehende krystallinische Masse, oder stellt man das Zerflossene in die Dörre in die Nähe gehitzter Stubenöfen u. dgl., so bilden sich in 8—14 Tagen nach Schmidt Krystalle.

Das *salzs. Eisenoxyd* krystallisirt in durchsichtigen, orangefarbenen, ungleich sechsseitigen Tafeln oder bildet eine blassgelbe, strahlig-krystallinische Masse; zerfliesst an der Luft, und die dadurch entstandene braungelbe Flüssigkeit heisst *Eisenöl, salzs. Eisenoxydflüssigkeit, Oleum Martis, Liquor stypticus Looſi, Liquor Muriatis ferrici, Liquor Ferri muriatici oxydati.* Sie hat ein spec. Gew. = 1,5 und nimmt noch mehr Eisenoxydhydrat, ohne sich zu trüben, auf, färbt sich damit dunkelroth und wird durch Wasserzusatz nicht, wol aber durch Zusatz von etwas Salzs. zersetzt. Die salzs. Eisenoxydlösung wird als Arzneimittel gebraucht, wobei alle die Eisensalze zerlegenden Zusätze wohl zu vermeiden sind; dient auch zur Bereitung des Eisenoxydhydrates, eisenhaltigen Salmiaks, des eisenhaltigen Äthers u. s. f. Die dasselbe etwa verunreinigenden fremden Metalloxyde werden durch die schon bekannten Reagentien aufgefunden; die Gegenwart des Eisenoxyduls zeigt das blaus. Eisenoxydkali durch blaue Färbung der Lösung an.

Digitized by Google

395. Das *salzs. Eisenoxyd-Ammoniak, Ammonium-Eisenchlorid, eisenhaltige Salmiakblumen, Murias Ferri ammoniacalis, Ammonium muriaticum martialicum s. ferruginosum, Murias Ammoniae et Oxydi Ferri, Murias ammonicus cum Sesquichloreto Ferri, Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri, Flores Salis ammoniaci martiales* war schon dem Basilius Valentinus bekannt, wurde später unter dem Namen philosophische Säure, *aroma Philosophorum, flos auri* u. s. w. angeführt und auf eine kostspielige Weise durch Sublimation eines Gemenges von Blutstein, Eisenfeile, *Crocus martis adstringens* und Salmiak bereitet, bis Schiller im Jahre 1787 ein zweckmässigeres Verfahren bekannt machte, indem er einen Theil in Wasser gelösten Salmiak mit $\frac{3}{4}$ neutraler salzs. Eisenoxydlösung zur Trockne verdampfen liess. Rolloff schlug hierauf im Jahre 1804 die Krystallisation dieses wässerigen Salzgemenges vor, ein Verfahren, das ohne Zweifel das zweckmässigste ist, indem es, wenn die Salzlösungen nach einer bestimmten Norm bereitet worden sind, noch das gleichförmigste Präparat liefert. Nach der österr. Pharm. wird eine Unze Eisen in, aus zwei Theilen Salzs. und einem Theil Salpeters. gebildetem, Königswasser aufgelöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, die trockne Masse in einem warmen Mörser zu Pulver zerrieben, mit einem Pfunde gereinigten und gepulverten Salmiak gut vermengt und aus einer gläsernen Retorte sublimirt. Die erhaltene verschieden geschichtete Masse wird zu gleichförmigem Pulver gerieben und in einem gut verschlossenen gläsernen oder porzellanenen Gefässe aufbewahrt. Der *eisenhaltige Salmiak* krystallisirt in schönen rubinrothen Rhomboëdern, wenn er viel Eisenchlorid (2 — 5 Proc.) enthält, bei geringerem Eisengehalt in orangegelben kubischen Krystallen, welche an der Luft beständig sind, beim Auflösen und Umkrystallisiren das Eisen in der Auflösung grösstentheils zurücklassen. Wird die eisenhaltige Salmiaklösung eingedickt, so erhält man eine gelbe Salzmasse. Durch Sublimation des Salzgemenges erhält man eine feste strahlige Masse, welche schich-

Digitized by Google

tenweise blassgelb, gelb bis dunkelbraungelb gefärbt ist und gerieben ein orangegelbes Pulver liefert, welches safranartig riecht, stechend zusammenziehend schmeckt, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich in Wasser vollständig auflöst. Am Lichte wird dieses Salz heller in der Farbe, eine Eigenschaft, die es mit dem eisenhaltigen Äther gemein hat. Er kann freie Säure enthalten, welche man durch Darüberhalten eines mit Ätzammoniak befeuchteten Glasstäbchens entdeckt. Der Eisensalmiak wird als innerliches Arzneimittel sehr häufig angewendet und war Bestandtheil der *Tinctura Martis aperitiva s. Aroph Paracelsi.* Bei seinem Gebrauche müssen alle, sowol den Salmiak, als das Eisenoxydsalz zerlegenden Körper vermieden werden.

396. Die Verbindungen des *Eisens* mit *Brom* kommen mit den Chlorverbindungen desselben in vielen Beziehungen überein. Das *hydrobroms. Eisenoxyd* oder *Eisenbromid, Ferrum hydrobromicum oxydatum, Bromidum Ferri,* erhält man nach Liebig beim Zusammenbringen von Eisenfeile, Brom und Wasser, wenn man die beim gelinden Erhitzen grünwerdende filtrirte Flüssigkeit zur Trockene abraucht und die röthliche Salzmasse durch nochmaliges Auflösen und Abdampfen reiniget. Es ist braun oder ziegelroth, dem Eisenchlorid fast in allen Eigenschaften ähnlich und wird als innerliches Arzneimittel gebraucht; auch zur Bereitung von *Bromkalium, Bromcalcium, Brombarium, Brommagnium* u. dgl. benutzt.

397. Dass das *Eisen* durch einen geringen Gehalt von *Kiesel* und *Alumium* mehre gute Eigenschaften erlangt und besonders zur Stahlbereitung sich eignet, ist bekannt. Mit der *Kieselsäure* kommt sowol das *Eisenoxydul* als das *Eisenoxyd* in natürlichen Verbindungen vor; eben so mit der *Alaunerde.* Das *Arsenik* macht das *Eisen* spröde und benimmt ihm seine magnetische Eigenschaft. Der *Arsenikkies* (Mispickel) ist eine Verbindung von Arsenikeisen mit Schwefeleisen. *Arseniks. Eisenoxydul* bildet den *Scorodit;* das *Würfelerz* ist *arseniks. Eisenoxyduloxyd;* der *Eisensinter* ist *arseniksaures Eisenoxyd. Das künstliche arseniksaure Eisenoxyduloxyd* durch Fällen einer arseniks. Kalilösung mit Eisenvitriol dargestellt, ist ein bläulichgraues Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich, aber sehr giftig ist, auf Kohle Arsenikdämpfe entwickelt und als *äusserliches Arzneimittel* gebraucht wird. — Bei der Kaliumbereitung erhält man bisweilen ein wei-

Digitized by Google

ches, dehnbares, weissgraues Metallgemisch, welches durch Luft und Wasser leicht zerlegt wird und *Kaliumeisen* ist. — Der *Chromeisenstein* ist eine Verbindung von Eisenoxydul und Chromoxydul; das Chrom, dem Eisen in geringer Menge zugesetzt, macht dieses besonders geeignet zur Stahlbereitung. — Antimonhaltiges Eisen erhält man bei der Zerlegung von Schwefelantimon mit Eisen, dieser *Regulus Antimonii martialis* ist hart, spröde und war früher officinell. Das *Schriftmetall* enthält oft auf 3 Th. Blei und 2 Th. Antimon 1 Th. Eisen. Durch Zusammenschmelzen von *Zinn* und *Eisen* erhält man nach Bergmann immer 2 Legirungen, wovon die eine Zinn mit wenig Eisen, die andere Eisen mit wenig Zinn enthält. Wird die Oberfläche eiserner Gegenstände durch Beitzen mit verdünnten Säuren, durch Decapiren (d. i. schwaches Glühen und Klopfen, wodurch der Glühspan abspringt) und durch Scheuern mit feinem Sande möglichst rein metallisch gemacht, werden sie dann sogleich in, unter einer Fettdecke schmelzendes, Zinn getaucht, so überzieht sich das Eisen mit Zinn; um das *Verzinnen* gleichförmiger zu machen, wird der Zinnüberzug auf dem Eisen mit einer Bürste von Hanf verbreitet und sodann das Eintauchen in das flüssige Zinn noch einmal wiederholt. *Weissblech* ist verzinntes Eisenblech. *Moiré métallique* ist dasselbe mit krystallinischer Oberfläche, welche durch schnelles Abkühlen hervorgebracht wird. *Stabeisen* wird *durch* geringen *Zinn*gehalt *kaltbrüchig. Roheisen*, mit 0,10 bis 0,12 *Zinn* zusammengeschmolzen, liefert ein hämmerbares, hoher Politur fähiges, stark klingendes, schwer rostendes Metallgemisch, das eben so feines Korn wie Gussstahl hat. Gusseiserne Gegenstände lassen sich nur schwierig gut verzinnen, sie werden häufig mit einem Email überzogen. *Nickel* und *Eisen* vereinigen sich leicht. Das *Meteoreisen* enthält 3 — 10 Proc. Nickel, zeigt beim Ätzen mit Salpeters. krystallinische Figuren, welche beim Blauanlaufen in gelbe Krystallzeichnungen übergehen.

Uran, *Uranium* U = 271,1358.

398. Das *Uran* wurde 1789 von Klaproth entdeckt und zwar in der aus *Uranoxydul* grösstentheils bestehender *Pechblende. Uranocher* ist *Uranoxyd, Uranit* ist *phosphors. Uranoxyd* u. dgl. m. Das Uran wird leicht aus seinen Oxyden hergestellt; man erhält es durch Reduction des Oxydes mit Kohle oder H. oder durch Glühen von klees. Uranoxydul in verschlossenen Gefässen oder durch Zerlegen des Chlorurankaliums durch H. in der Glühhitze. Das auf letztere Art reducirte Uran erscheint nach dem Auswaschen mit Wasser in kleinen octaëdrischen, stark metallisch-glänzenden, beinahe schwarzen Krystallen, die im Sonnenlichte unter der

Digitized by Google

Loupe durchsichtig und dunkelbraun erscheinen und durch Reiben in ein dunkelrothes, nicht metallischglänzendes Pulver verwandelt werden. An der Luft und im Wasser bleibt es unverändert, verbrennt aber beim Erhitzen an derselben. In Salpeters. ist es auflöslich und ist aus seiner Lösung im regulinischen Zustande noch nicht ausgeschieden worden. Die beiden bis jetzt bekannten Oxydationsstufen desselben sind das Uranoxydul und Uranoxyd. Das *Uranoxydul* $\dot{U}$ = 281,1358, findet sich als Pechblende, stellt eine schwarze feste Masse oder ein schmutziggrünes Pulver dar, bildet mit Wasser ein graugrünes oder braunes *Uranoxydulhydrat*, ist eine Salzbase, welche unter allen bekannten die geringste Menge O. enthält, seine *Salze* sind grün, herbschmeckend, ihre Lösungen werden durch Alkalien graugrün oder braun, durch hydrothions. Alkalien schwarz, durch Gallustinctur rothbraun gefällt. Mit den Glasflüssen gibt das Uranoxydul ein *schwarzes Email*, es dient auch als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei. — Das *Uranoxyd* $\ddot{U}$ = 572,2715, kommt als gelbes *Hydrat* (Uranocher) in der Natur vor, konnte aber bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt werden. Mit Säuren bildet es die *Uranoxydsalze*, welche gelb gefärbt und in Wasser leicht löslich sind, durch Alkalien gelb, durch Gallustinctur chocoladebraun gefällt werden. Die mit Alkalien und anderen Basen erhaltenen gelben Niederschläge sind *urans. Salze*, indem das Uranoxyd die Rolle einer Säure spielt. Es bildet gerne *Doppelsalze*. Mit *H. Kohle*, *Bor* scheint sich das *Uran nicht* zu verbinden; *Pophoruran* ist auch noch *nicht* bekannt. Das *Schwefeluran*, welches auf trocknem Wege schwer zu erhalten ist, indem die V. beider Stoffe sehr gering ist, ist schwarz, verbrennt beim Erhitzen an der Luft und lässt Uranoxydul zurück. Das *Uranchlorür* UCl^2 = 315,4 und das *Uranchlorid* UCl^3 = 337,5 sind dunkel- und gelblichgrüne, an der Luft zerfliessliche salzähnliche Verbindungen, welche in Wasser in *salzs. Uranoxydul* und *salzs. Uranoxyd* umgewandelt werden. *Die Legirungen des Urans*, welche durch Reduction der uransauren Metalloxyde mittelst H. erhalten werden, *sind* sämmtlich *Pyrophore*.

Kupfer, *Cuprum* Cu = 39,5695.

399. Das *Kupfer*, *Cyprium Aes*, *Venus*, ist seit den ältesten Zeiten bekannt und eines der in der Natur am allgemeinsten verbreiteten Metalle. Im Mineralreiche findet es sich gediegen, oxydirt sowol für sich, als auch mit Säuren verbunden (z. B. Malachit, Kupferlasur u s. w.),

Digitized by Google

als Schwefelkupfer für sich (der sogenannte Kupferglanz) und mit Schwefeleisen (als Kupferkies, Buntkupfererz u. s. w.); im organischen Reich ist es nur in sehr geringer Menge gefunden worden. Die reichen Kupfererze, wie das Kupferoxydul, der Malachit und die Kupferlasur, brauchen bloss mit Kohle niedergeschmolzen zu werden, um das Kupfer zu gewinnen. Der Kupferglanz und Kupferkies werden aber zu diesem Zwecke wiederholt, anfangs zum Theil mit Zusatz von Schwefeleisen, dann für sich geröstet, um sie in basische schwefels. Salze zu verwandeln, welche mit Zusatz von quarzhaltigen Fossilien wieder in eigenen Öfen eingeschmolzen werden, damit das Eisenoxydul und Oxyd mit der Kiesels. sich verschlacken und von dem wieder hergestellten Schwefelkupfer, das am Boden sich sammelt, getrennt werden. Der *Kupferstein* oder das geschmolzene Schwefelkupfer wird nun neuerdings geröstet, und das gebildete Kupferoxyd sodann unter Zusatz von Kohle und kieselerdhaltigen Mineralien zu *Schwarz- oder Rohkupfer* eingeschmolzen, welches durch Umschmelzen für sich allein in eigenen Öfen vor dem Gebläse in *Gaarkupfer* oder *Rosettenkupfer* umgewandelt wird. Beim *Gaarmachen* zersplatzen oft eine Menge Blasen auf der Oberfläche des flüssigen Metalls, verursachen ein Spritzen desselben, und liefern ein feines Kupferpulver, welches aus lauter kugelförmigen Körnern besteht und *Spritzkupfer* heisst. Man erhält auch Kupfer aus den durch Verwitterung von Schwefelkupfer gebildeten Kupfervitriolwässern, kupfervitriolhaltigen Grubenwässern, Cementwasser, indem man das Kupfer daraus mittelst metallischem Eisen niederschlägt und das *Cementkupfer* durch ein eigenes Umschmelzen oder durch Spleissen zugleich mit Schwarzkupfer vereiniget.

400. Das *Kupfer* hat eine hell röthlichbraune Farbe, starken Glanz, nach dem Eisen die grösste Härte und Elasticität, viel Klang, einen dichtkörnigen, bisweilen hackigen Bruch und sehr viel Geschmeidigkeit (es kann zu den dünnsten Blättchen ausgehämmert (falsches Blatt-

Digitized by Google

gold) und zu dem feinsten Draht ausgezogen werden). Den schwitzigen Händen ertheilt es einen sehr unangenehmen Geruch. Das spec. Gew. des geschmolzenen Kupfers ist 8,85, des geschmiedeten oder gewalzten ist 8,95. Das Kupfer schmilzt in der Weissglühhitze nach Daniell's Registerpyrometer bei +1132° oder bei 1091° des Luftthermometers. Beim langsamen Erkalten bilden sich in schmelzendem Kupfer octaëdrische und kubische Krystalle. Bei sehr hoher T. ist das Kupfer flüchtig. Es ist einer der besten Wärmeleiter. Das Kupfer wird als feine Kupferfeile oder gefälltes Kupfer (ein mattes Pulver, das durch Druck metallisch glänzend wird) innerlich angewendet. Im gemeinen Leben war es in den ältesten Zeiten (früher als Eisen) das Hauptmaterial zu den Waffen und schneidenden Werkzeugen; zu vielen Geräthschaften, zu Münzen u. s. w., wird es noch immer überall angewendet. Viele chemische und pharmaceutische Apparate werden aus Kupfer bereitet, weil sie dauerhafter sind, als andere, und wenn sie immer rein gehalten werden, den darin zubereiteten Substanzen keine nachtheiligen oder giftigen Eigenschaften mittheilen. Sind sie verzinnt, so muss stets darauf gesehen werden, dass die Verzinnung in gutem Stande sei; sie muss daher öfter erneuert werden.

401. Das Kupfer hat eine schwache V. zum O., es bleibt an trockner Luft unverändert und oxydirt sich nur langsam und oberflächlich in feuchter Luft, etwas schneller in lufthaltigem und besonders salzhaltigem (Meerwasser) Wasser (durch Eisen und Zink kann aber die Oxydation davon abgelenkt werden — Sicherung der Schiffe nach Davy) und beim Erhitzen. Man kennt drei Oxydationsstufen desselben: das Kupferoxydul, das Kupferoxyd und das Superoxyd.

Das *Kupferoxydul, Oxydulum Cupri, Cuprum oxydulatum, Oxydum cuprosum* $\dot{Cu}$ = 89,1390 — 88,78 Cu + 11,22 O kommt in der Natur als Rothkupfererz vor und bildet sich unter Hydrogengasentwicklung beim Erhitzen des Kupfers mit conc. Salzs.; beim Glühen eines Gemenges von 4 Th. fein vertheiltem Kupfer und 5 Th.

Digitized by Google

reinem Kupferhammerschlag, oder von schichtweise eingetragenen dünnen Kupferblechstücken und Kupferoxyd in einem verschlossenen Tiegel; beim Schmelzen von geschmolzenem Chlorkupfer mit $^6/_{10}$ kohlens. Soda; beim Kochen eines Kupferoxydsalzes mit Zucker oder Honig; beim Digeriren von Salmiakgeist mit überschüssigem Kupfer in verschlossenen Gefässen, bisweilen durch Oxydation des Kupfers an feuchter Luft. Man erhält es aber am reinsten durch Erhitzen von arseniks. Kupferoxydul (Schweinfurter Grün) mit überschüssigem Kali und Entfernung des arseniks. Kali durch Auswaschen der Masse. Das Rothkupfererz kommt in cochenillrothen, ins Bleigraue gehenden Octaëdern von 6,0 spec. Gew. vor. Durch schwache, hydroëlektrische Wirkung hat Becquerel aus dem salpeters. Kupferoxyd nach mehreren Monaten kleine glänzende, würfelförmige, rothe Kupferoxydulkrystalle erhalten. Gewöhnlich erhält man das Kupferoxydul in Gestalt eines bräunlich rothen, an der Luft unveränderlichen Pulvers, welches nur in conc. Salzs. als solches sich auflöst, aus dieser Lösung mittelst eines Alkali als *Kupferoxydulhydrat* gefällt wird und einen hochgelben Niederschlag bildet, der an der Luft in Oxydhydrat übergeht und in der Hitze sein Wasser verliert. Wird die Auflösung mit Ammoniak gefällt, sodann mit einem Überschusse dieses Fällungsmittels versetzt, so löst sich der Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die an der Luft durch Oxydation des Oxyduls blau wird. Die *Kupferoxydulsalzlösungen* werden an der Luft in Oxydsalze verwandelt, werden durch phosphors. Alkalien weiss (der Niederschlag wird an der Luft blaugrünlich), durch blaus. Eisenoxydulkali weiss (der Präcipitat wird an der Luft braun), durch hydriods. Alkalien weiss, durch Hydrothions. braun gefällt. Glasflüsse werden von Kupferoxydul rubinroth gefärbt.

Das Kupferoxyd, Kupferhammerschlag, Kupferglühspan, Kupferasche, Kupferblumen, Oxydum Cupri, Cuprum oxydatum, Oxydum cupricum, Flores Cupri, Crocus Veneris $\dot{Cu} = 49{,}5695 - 79{,}83$ Cu + 20,17 O. war den Alten bekannt, kommt im unreinen Zustande als Kupferschwärze in der Natur vor und wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder durch Glühen von salpeters. oder kohlens. Kupferoxyd erhalten. Beim Glühen von Kupfer unter Luftzutritt wird dieses erst gelb, dann violett, und bedeckt sich; fast alle Regenbogenfarben zeigend, allmälig mit einem bräunlich schwarzen Überzug, der durch Hämmern leicht abfällt (Kupferhammerschlag) In der Weissglühhitze ver-

Digitized by Google

brennt es aber mit hellem grünlichen Licht zu Kupferblumen. Das Kupfer wird in der Salpeters. als salpeters. Kupferoxyd aufgelöst; durch conc. Schwefels. wird es nur mit Hülfe der Hitze unter Entwicklung von schwefllichter Säure in schwefels. Kupferoxyd umgewandelt. Salzs. löst es selbst in der Hitze nicht auf, wenn nicht die Luft freien Zutritt hat; ist dieses aber der Fall, so entsteht salzs. Kupferoxydul, das erst bei längerem Verweilen an der Luft in salzs. Kupferoxyd übergeht. Das Kupferoxyd kann durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat und langsames Erkalten des flüssigen Gemisches in metallisch glänzenden tetraëdrischen Krystallen erhalten werden; gewöhnlich bildet es entweder ein kohlschwarzes oder bräunlich schwarzes Pulver, welches geschmacklos, in Wasser unlöslich, feuerbeständig ist, ein spec. Gew. von 6,13 hat, durch H. schon bei geringer Wärme unter Feuererscheinung, durch Kohle in der Glühhitze reducirt wird und der Flamme des Weingeistes eine grüne, der Flamme brennender Kohlen eine blaue Farbe ertheilt. Das Kupferoxyd wird wegen seiner leichten Desoxydation zur Analyse organischer Körper gebraucht. Durch Fällen einer Kupferoxydlösung mit einem reinen Alkali oder durch höhere Oxydation des Kupferoxydulhydrates an der Luft erhält man das *Kupferoxydhydrat*: ein schön blauer voluminöser Niederschlag oder eine grünlichblaue leicht zerreibliche Masse, welches durch gelinde Wärme leicht sein Wasser verliert und schwarz wird, widerlich metallisch schmeckt, brechenerregend und giftig wirkt. Wird als Malerfarbe gebraucht, wozu es aber, um es haltbarer zu machen, mit Eiweiss oder Leim versetzt wird. Zu den Säuren hat das Kupferoxyd grosse V. Die *Kupferoxydsalze* sind im wasserleeren Zustande meistens weiss, im wasserhaltigen blau oder grün, in Wasser gewöhnlich löslich, widerlich metallisch schmeckend und giftig. Als Gegenmittel empfiehlt Orfila den Zuckersyrup in grosser Menge. Ihre Lösungen werden durch reine Alkalien blau oder grün gefällt, der Niederschlag löst sich in im Überschuss zugesetzten Ätzammoniak mit

Digitized by Google

tief azurblauer Farbe wieder auf, wird aber beim Kochen mit fixen Alkalien schwarz und setzt schwarzes Kupferoxyd ab. Durch kohlens. Alkalien werden Kupferoxydlösungen hellbläulichgrün oder grünlichblau gefällt, der Niederschlag löst sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder auf. Blaus. und blaus. Alkalien schlagen sie gelb nieder, der Niederschlag wird auf Zusatz von Salzs. weiss käsig. Blaus. Eisenoxydulalkalien fällen sie rothbraun, hydriods. Alkalien grauweiss und die Flüssigkeit wird braun, Hydrothions. und hydrothions. Alkalien schlagen sie dunkelbraun, Gallustinctur braun nieder. Phosphor fällt sie blau; mehre Metalle, wie Eisen, Zink, Kadmium, Blei, fällen sie metallisch. Die geistige Quajacholztinctur färbt sie bei Zusatz von Blaus. oder blausäurehaltigen Flüssigkeiten blau; fette Öle, Butter werden grün gefällt. Kupferoxyd färbt die Glasflüsse grün oder blau. Mit Borax oder phosphors. Natron geben seine Salze vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme eine grüne, in der Reductionsflamme eine braune Perle; mit kohlens. Soda werden sie in der innern Flamme mit einer kleinen Detonation zu Kupfer reducirt.

Das *Kupfersuperoxyd* $\dot{C}u = 59{,}5695$ wurde von **Thénard** aus dem Kupferoxydhydrate mittelst oxygenirtem Wasser erzeugt, hat eine dunkelgelbbraune Farbe und wird sehr leicht zersetzt.

402. Das *salpeters. Kupferoxyd, Nitras cupricus* krystallisirt in lasurblauen vierseitigen Säulen, zerfliesst an der Luft, löst sich in Wasser leicht auf, wird durch Ammoniak dunkelblau gefärbt; diese blaue Lösung explodirt nicht selten beim Abdampfen. Es ist Bestandtheil des *Augensteins, Lapis divinus*, welcher durch rasches Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Kupfervitriol, Alaun und Salpeter in ihrem Krystallwasser, Zusatz von $^1/_4$ Campher und schnelles Ausgiessen der flüssigen Masse auf ein kaltes Blech dargestellt wird. — Das *Kupferoxyd-Ammoniak, kupfersaures Ammoniak, die flüchtige Kupfertinctur, Cuprum ammoniatum, Tinctura Veneris volatilis* wurde von **Boerhaave** im vorigen Jahrhunderte als Arzneimittel empfohlen; und wird erhalten, wenn Kupferfeile, gefälltes Kupfer oder dünne Kupferbleche mit Salmiakgeist in einem nur zum achten Theil damit angefüllten Medizinglas unter Zutritt der atm. Luft, kalt so lange digerirt wird, bis die Flüssigkeit dun-

Digitized by Google

kelblau geworden ist; oder schneller, wenn man Kupferoxyd in Salmiakgeist auflöst. Die Flüssigkeit liefert dunkelblaue Krystalle, wird in verschlossenen Gefässen durch Kupfer entfärbt und zu Kupferoxydulammoniak desoxydirt, bei Zutritt der Luft aber durch Oxydation wieder blau. Sie dient als *Reagens* auf arsenichte Säure und wird zur Bereitung der *Aq. antimiasmatica Köchlini* verwendet.

403. Das *Kupfer* verbindet sich *mit Kohlenstoff*; wird schon durch eine geringe Menge desselben spröde und unbrauchbar, durch Umschmelzen an der Luft aber davon befreit. — Das *kohlens. Kupferoxyd, Carbonas Cupri s. cupricus, Cuprum carbonicum*, natürlich als *Kupferlasur* mit Kupferoxydhydrat $2\dot{C}u\,\ddot{C} + \dot{C}u\,\dot{H} = 215{,}2439$, krystallisirt in dunkelblauen schiefen rhombischen Säulen oder bildet als *Bergblau* eine himmelblaue, erdig zerreibliche Masse. Durch Fällen einer verdünnten Kupfervitriollösung mit einfach kohlens. Kali bei gewöhnlicher T. und Auswaschen des erhaltenen Niederschlages mit kaltem Wasser erhält man eine ähnliche Verbindung. Es wird als antiscrophuloses Arzneimittel gerühmt und als Malerfarbe benutzt. — Das *halb kohlens. Kupferoxyd* kommt im wasserhaltigen Zustande $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H} = 138{,}0307$ als *Malachit* natürlich vor. Dieser ist smaragdgrün, krystallisirt in Nadeln und Blättchen oder erscheint als faserige dichte Masse. Das *Mineral-* oder *Berggrün* ist eine ähnliche Verbindung, welche im Grossen aus den Cementwässern beim langsamen Durchsickern durch das Gebirge in besonders vorgerichteten Stollen oder Kasten sich absetzt. Wird eine heisse Kupfervitriollösung mit kohlens. Kali gefällt, so erhält man einen blaulichgrauen Niederschlag, welcher samt dem aus Kupferoxydhydrat durch Anziehen von Kolens. aus der Luft gebildeten kohlens. Kupferoxyd, eine dem Malachit ähnliche Zusammensetzung hat. Auch der durch Oxydation des Kupfers an feuchter Luft gebildete *Kupferrost, Grünspan, Aerugo nobilis*, ist ein solches Salz. Der Malachit dient zur Kupferbereitung, das Berggrün wird als Malerfarbe gebraucht, und beide können zur Darstellung anderer Kupferoxydsalze benutzt werden. — Das *Kupfercyanür* $\dot{C}u\ddot{C}y = 56{,}0651$ ein weisser käsiger in Ammoniak ohne Färbung löslicher, durch Zersetzen eines Kupferoxydulsalzes mit blaus. Kali, oder durch Digestion des Kupfercyanids mit Salzs. gebildeter Niederschlag und das *Kupfercyanid* $\dot{C}u\ddot{C}y = 72{,}5606$, ein gelbes Pulver, aus einem Kupferoxydsalz mit Blaus. oder blaus. Alkali gefällt, haben keine Anwendung. Letzteres bildet aber mit andern Metallcyaniden oder blaus. Salzen Doppelmetallcyanide oder *blaus. Kupferoxyd-Doppelsalze*. Mit der *Cyans.* und *Kohlenstickstoffs.* hat man das Kupferoxyd ebenfalls schon verbunden. *Blaus. Eisenoxydul-Kupferoxyd* wird durch Fällen einer Kupferoxydlösung

Digitized by Google

mit blaus. Eisenoxydul-Kali erhalten; es ist nach dem Auswaschen ein rothbraunes Pulver, welches unter dem Namen Hattchetbraun als Malerfarbe gebraucht wird.

404. Mit dem Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht. Man kennt vier *Phosphorkupfer*, wovon zwei isomerische Modificationen sind, indem sie beide bei verschiedenen Eigenschaften aus Cu^3P^1 bestehen, während das dritte Cu^3P und das vierte nach Rose CuP ist. Sie sind sämtlich metallglänzend, spröde und leichtflüssiger als *Kupfer*, welches schon *durch* einen *geringen Phosphorgehalt* so *hart* wird, dass es zu schneidenden Werkzeugen geschliffen werden kann. — Das *phosphors. Kupferoxyd* $2\dot{C}u\ddot{P} + \dot{C}u\ddot{H}^1$ kommt als Pseudomalachit und Olivenmalachit in dunkelschmaragdgrünen rechtwinklichten Octaëdern natürlich vor, wird durch Fällen von Kupfervitriollösung mit phosphors. Soda und Auswaschen des Niederschlages künstlich als ein blass blaugrünes Pulver erhalten und als Arzeneimittel vielfältig empfohlen.

405. Auch mit dem Schwefel vereiniget sich das Kupfer in mehren Verhältnissen. *Das einfach Schwefelkupfer*, *Kupfersulfuret*, *Cuprum sulfuratum*, *Sulfuretum cuprosum* $\dot{C}u = 99{,}2555$ findet sich natürlich als Kupferglanz im Kupferkies u. s. w., wird beim Zusammenschmelzen von 64 Th. Kupfer mit 16 Th. Schwefel unter starker Feuererscheinung und beim Eintauchen von dünnem Kupferblech in Schwefelgas durch Selbstentzündung und Verbrennen gebildet. Es ist schwärzlichbleigrau, metallisch glänzend, krystallisirt in Säulen, ist leichtflüssiger als Kupfer, hat ein spec. Gew. von 5,79, ist eine starke Schwefelbase und wurde früher unter dem Namen *gebranntes Kupfer*, *Aes ustum*, angewendet. *Das doppelt Schwefelkupfer*, *Kupferbisulfuret*, *Bisulfuretum Cupri*, *Sulfuretum cupricum* $\dot{C}\acute{u} = 59{,}6860$ kommt als Kupferindig in der Natur vor und wird durch Fällung eines wässerigen Kupferoxydsalzes mit Hydrothiongas, oder durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit fünffach Schwefelkalium und Auswaschen mit Wasser erhalten. Das natürliche ist schwarzblau, das künstliche bildet feine, bläuliche, glänzende Krystalle, oder ist ein bräunlich schwarzer Niederschlag, der bald schwarz, nach dem Trocknen grünlich wird, und befeuchtetes Lackmuspapier sodann röthet, ist aber dabei geschmacklos, löst sich weder in Wasser, noch in wässerigen Säuren, noch in Ätzlaugen oder hydrothions. Alkalien auf und wird an feuchter Luft nach und nach in schwefels. Kupferoxyd verwandelt. Beim Glühen wird es in Kupfersulfuret umgewandelt. Man kennt noch *mehre höhere Schwefelungsstufen* des Kupfers, wo dieses mit 4 bis 10 Mal so viel Schwefel als im Kupfersulfuret verbunden ist. Man erhält sie durch Fällen einer Kupferoxydsalzlösung mit 3-, 4- oder 5fach Schwefel-

Digitized by Google

kalium als braune, in Wasser unlösliche, beim Trocknen sich schwärzende Niederschläge.

406. Das *schwefels. Kupferoxyd, Kupfervitriol, blauer Vitriol, blauer Galitzenstein, Cyprischer Vitriol, Sulfas Cupris, cupricus cum Aqua, Cuprum sulfuricum oxydatum crystallisatum, Vitriolum caeruleum, Vitriolum de Cypro, Vitriolum Veneris,* $\dot{Cu}\ddot{S} + 5\dot{H} = 155{,}9258 - 31{,}791\ \dot{Cu} + 32{,}141\ \ddot{S} + 36{,}068\dot{H}$ war schon den Alten bekannt, kommt in der Natur vor und wird im Grossen entweder durch Abdampfen und Krystallisiren der Cementwasser oder durch Verwittern von natürlichem oder künstlichem gerösteten Schwefelkupfer und Kupferkies, Auslaugen und Krystallisiren der Laugen, oder durch Glühen von mit Schwefel bestreuten Kupferblechen, Ablöschen der Masse mit Wasser, Absetzen der unlöslichen Theile (wobei sich nicht selten metallisches Kupfer in den hölzernen Kästen durch Reduction des Kupferoxyduls ausscheidet) und Abdampfen der Flüssigkeit bereitet. Nach Berard behandelt man am besten verkleinerte Kupferabfälle u. s. w., in bleiernen Kästen unter beständigem Luftzutritt mit verdünnter Schwefels.; sind sie von der Säure schon bedeutend angegriffen, so bringt man diese in andere Kästen mit Kupferabgang und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis die Säure mit Kupferoxyd gesättiget ist. Dieser Kupfervitriol ist aber gewöhnlich noch stark eisenhaltig und wird daher entweder calcinirt oder seine Lösung mit Salpeters. erhitzt und mit Kupferoxyd digerirt, wodurch das Eisen höher oxydirt und zum Theil entweder mit seinem Antheil Schwefels., oder für sich allein entfernt wird. Gegenwärtig wird viel Kupfervitriol bei der Silberscheidung gewonnen, der bloss durch Krystallisation (und Zusatz von Eisen) zur kaufrechten Waare wird. Da der käufliche Kupfervitriol fast immer fremde Metalloxyde enthält, so soll er in den Apotheken selbst bereitet werden. Es wird also metallisches, reines, zerkleinertes Kupfer mit nur wenig verdünnter Schwefels. in einer gläsernen Retorte ins Sandbad gebracht und erhitzt,

Digitized by Google

die sich bei Einwirkung der Säure auf das Kupfer entwickelnden schwefligs. Dämpfe, werden in einer Vorlage mit Wasser zu verdichten gesucht. Die schwefels. Kupferoxydlösung wird in der Retorte bis zur Trockne verdampft und die zurückbleibende schmutzigweisse Masse in heissem Wasser gelöst, die Auflösung filtrirt und krystallisirt. Man kann auch Kupferspäne in dem, in einem Glaskolben erhitzten gereinigten, Rückstand von der Ätherbereitung nach und nach auflösen, die Masse mit Wasser auslaugen, und die erhaltene Flüssigkeit wie oben weiter behandeln. Das *schwefels. Kupferoxyd* schiesst in lasurblauen rhomboidalen und ungleich sechsseitigen Säulen von 2,2 spec. Gew. an; hat einen herben widerlichen Metallgeschmack, ist giftig, röthet Lackmus, beschlägt sich an der Luft mit einem grünlichweissen Pulver; verliert beim mässigen Erhitzen sein Krystallwasser ohne zu fliessen und lässt *wasserfreies schwefels. Kupferoxyd* $\dot{Cu}\ddot{S} = 99{,}6760 - 49{,}73\ \dot{Cu} + 50{,}27\ \ddot{S}$ als ein weisses Pulver *(Pulvis sympatheticus)* zurück; wird in heftiger Glühhitze aber ganz zerstört, indem Schwefels., schweflige Säure und O. entweicht und schwarzes Kupferoxyd zurückbleibt. Der krystallisirte Kupfervitriol ist in 4 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser löslich. Nach Brandes und Gruner steigt die Löslichkeit des krystallisirten schwefels. Kupferoxyds in Wasser bei verschiedenen Temperatursgraden nicht in mit der steigenden T. übereinkommenden Grössen, sondern zeigt vielmehr viele Abweichungen. In Weingeist ist es unlöslich. Setzt man zur Kupfervitriollösung Weinstein, so bildet sich saures weinsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kali; beim Zusatz von Salzsäure wird die Kupfervitriollösung grün und sodann von Weingeist nicht mehr getrübt; auch mit wenig Ätzkali wird die Lösung zerlegt, indem sich sogleich *basisch schwefelsaures Kupferoxyd* als ein hellgrünes voluminöses Pulver $\doteq \dot{Cu}^3\ddot{S} + \dot{H}^3$ absetzt. Der Kupfervitriol wird als äusserliches und innerliches Arzneimittel gebraucht und dient zur Bereitung mehrer ande-

Digitized by Google

rer Kupferpräparate. Er wird zu Malerfarben benutzt. Mit seiner verdünnten Lösung wird nicht selten die Getreidesaat benetzt, um den Brand der Körner zu verhindern. In Belgien und dem angränzenden Frankreich wurde dieselbe dem Brotteige zugesetzt, um die Gährung zu befördern und das Brot feucht zu erhalten, ein schädlicher Unfug, der im weissen Brote durch Blutlaugensalz unmittelbar, im schwarzen aber nur in der Asche durch Ausziehen derselben mit Salpeters. und durch die bekannten Reagentien entdeckt wurde.

Der käufliche Kupfervitriol enthält gewöhnlich Eisenvitriol, oft auch Zinkvitriol; ersterer bleibt beim Auflösen in Ätzammoniak ungelöst zurück; letzterer wird aber auf folgende Art ausgemittelt; man fällt entweder das Kupfer mit metallischem Eisen vollständig, versetzt die abgegossene Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge, trennt nach einiger Zeit die alkalische Lösung von dem gefällten Eisenoxydhydrate und prüft sie mit den bekannten Reagentien auf Zink, oder man dampft obige von dem Eisenoxyde abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit bis zur Entfernung des Ammoniaküberschusses ab, übersättiget den Rückstand mit verdünnter Schwefels., leitet in die saure Flüssigkeit einen Strom Hydrothiongas, so lange noch ein brauner Niederschlag von Schwefelkupfer entsteht und findet das Zink in der Lösung mit den entsprechenden Reagentien.

407. Das *schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak, der Kupfersalmiak, schwefels. und Kupferoxyd- (kupfers.) Ammoniak, Sulfas Cupri ammoniacalis, Cuprum sulfurico-ammoniatum, Sulfas biammonico-cupricus* $\dot{N}H^3\ddot{S} + \dot{N}H^3\dot{C}u + \dot{H} = 153{,}8288 - 27{,}985\dot{N}H^3 + 32{,}224\,\dot{C}u + 32{,}528\,\ddot{S} + 7{,}312\dot{H}$ wurde zuerst von Weissmann, aber auf unzweckmässige Art 1757 bereitet, jetzt wird es nach der von Acoluth angegebenen und von Bucholz etwas verbesserten Vorschrift dargestellt, indem man gepulvertes reines schwefels. Kupferoxyd in Ätzammoniakflüssigkeit bis zur völligen Sättigung auflöst, die filtrirte blaue Flüssigkeit mit der gleichen Menge höchst rectificirten Alcohols in einem Glascylinder übergiesst (so dass der Alcohol über der Auflö-

Digitized by Google

sung stehen bleibt) und bedeckt der Ruhe überlässt. Das mittelst Weingeist seines Auflösungsmittels (des Wassers) allmälig beraubte Doppelsalz setzt sich nach und nach in ziemlich grossen ($\frac{1}{2}$ — 1 Zoll langen) Krystallen ab, wobei die Flüssigkeit von oben herunter ihre blaue Farbe verliert und bei hinreichender Menge sehr starken Alcohols ganz bis auf den Boden des Gefässes entfärbt werden kann. Die gesammelten Krystalle werden in einer trocknen, nicht warmen Luft, im Schatten zwischen Löschpapier abgetrocknet und sogleich in einem gut verstopften Glase im Dunkeln aufbewahrt. Der *Kupfersalmiak* bildet azurblaue, geschoben vierseitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten und zwei zugeschärften Seitenflächen, oder lichtergefärbte kleine Nadeln, schmeckt widerlich metallisch, ist in anderthalb Theilen Wasser löslich, wird aber bei grösserer Verdünnung in niederfallendes basisch schwefels. Kupferoxyd und gelöst bleibendes schwefels. Ammoniak mit Überschuss von Ammoniak zersetzt; reagirt alkalisch, zerfällt an der Luft unter Verlust von Ammoniak ziemlich schnell zu einem grünen, nicht mehr vollständig löslichen Pulver. Es ist unlöslich in Weingeist, worauf sich seine Darstellung gründet. Dieses Doppelsalz wird als Arzeneimittel und als Reagens gebraucht, ist auch der wirksame Bestandtheil des *blauen Augenwassers, Aqua saphirina, Liquor ophthalmicus caeruleus*, welches durch Auflösen eines in einer gläsernen Reibschale zusammengeriebenen Gemenges von 1 Quentchen Salmiakblumen und fünf Gran Grünspan in einem Pfund Kalkwasser und durch Filtriren der blauen Lösung bereitet wird und ein Gemisch von Kupferoxyd-Ammoniak mit salzs. Kalk ist. Bei dem Gebrauche dieses Salzes hat man auf seine leichte Zersetzbarkeit an der Luft (daher in gut verstopften Gläsern zu verabreichen), im Wasser, durch Säuren, fixe Alkalien, viele Salze, Weingeist u. s. w. stets Rücksicht zu nehmen.

Das *neutrale schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak* $= \dot{N}H'\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 6\dot{H}$ bildet hellblaue rhombische Säulen, ist leicht löslich in Was-

Digitized by Google

ser; aber ohne Anwendung, und wird durch Krystallisation einer schwefels. Ammoniak- und schwefels. Kupferoxyd haltenden Auflösung dargestellt. — Das *schwefels. Kupferoxyd - Eisenoxydul, der eisenhaltige Kupfervitriol, der kupferhaltige Eisenvitriol*, krystallisirt in blauen, dem Eisenvitriol ähnlichen Krystallen und wird in der Färberei gebraucht.

408. Das *Kupferjodür, einfach Jodkupfer*, CuJ = 118,4840 — 24,965 Cu + 75,035 J, dessen Bereitung bei der Darstellung des Jods, wozu es sich besonders eignet, schon angeführt worden ist, ist ein grauweisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches mit Braunstein gemengt in der Hitze zersetzt wird, und Jod entwickelt.

409. Das *Kupferchlorür, einfach Chlorkupfer*, CuCl = 61,7020, ist ein weisses in Wasser kaum lösliches Pulver, welches vor dem Glühen schmilzt und beim langsamen Erkalten zu einer gelben krystallinischen, beim schnellen Abkühlen zu einer braunen harzähnlichen Masse *(Resina Cupri)* erstarrt, in wässriger Salzs. als salzsaures Kupferoxydul sich auflöst; die farblose Lösung wird aber an der Luft bald braun und grün durch höhere Oxydation des oxydulsauren *Kupferchlorid, doppelt Chlorkupfer*, CuCl = 83,8345, wird beim Verbrennen von fein zertheiltem Kupfer in Chlorgas, welches durch Selbstentzündung und mit rother Lichtentwicklung statt findet, gebildet; ist ein gelbes, äusserst scharf schmeckendes, an der Luft zerfliessendes Pulver, welches durch gelindes Glühen in braunes Kupferchlorür und durch Auflösen in Wasser in salzsaures Kupferoxyd umgewandelt wird. Das *salzsaure Kupferoxyd* oder *wässerige Kupferchlorid, Cuprum muriaticum oxydatum, Bichloretum s. Chloridum Cupri cum Aqua*, wird aber gewöhnlich durch Auflösen des Kupfers in conc. Salzs., der in kleinen Parthien Salpeters. zugesetzt wird, oder durch Auflösen des Kupferoxyds, Oxydhydrats oder des kohlens. Kupferoxyds in Salzs. und durch Verdampfen der gesättigten filtrirten Lösung bei gelinder Wärme dargestellt. Es schiesst auf diese Weise in schmaragdgrünen vierseitigen Säulen oder feinen Nadeln an, welche einen sehr scharfen Geschmack haben, an der Luft zerfliessen, in Wasser sehr leicht und auch in Weingeist löslich sind, beim gelinden Erhitzen unter Wasserentbindung in Kupferchlorid, beim nachherigen Schmelzen unter Chlorentwicklung in Kupferchlorür sich verwandeln. Dieses Salz ist ein Bestandtheil des *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* und der *Aqua antimiasmatica*. — Das *basisch salzs. Kupferoxyd*, welches in der Natur als *Salzkupfererz* vorkommt und mit Quarzsand den in Peru unter dem Namen *Arenilla* gebräuchlichen Streusand bildet, wird aus einer neutralen salzs. Kupferoxydlösung durch ein wenig Kali gefällt, und erscheint als ein grünes, beim Erhitzen braun werdendes Pul-

Digitized by Google

ver. Eine ähnliche Verbindung ist das *Braunschweiger Grün*, welches durch Befeuchten zerschnittener Kupferbleche mit Salzs. oder Salmiaklösung als ein grüner Überzug gebildet wird, der abgekratzt, gewaschen und getrocknet die genannte Malerfarbe darstellt. — Das *salzs. Kupferoxyd-Ammoniak, Cuprum ammoniato-muriaticum, Hydrochloras ammonico-cupricus*, wurde vor einiger Zeit von Beisser und Köchlin als innerliches Arzneimittel empfohlen und durch Versetzen der Kupferoxyd-Ammoniaklösung mit so viel Salzs., dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist und die Flüssigkeit eine grüne Farbe hat, bereitet. Buchner gab später folgende bestimmte Vorschrift: 35 Gran in der Kälte bereitetes kohlens. Kupferoxyd werden in verdünnter Salzs. aufgelöst, die neutrale Auflösung wird mit 1 Unze Salmiak und so viel Wasser versetzt, dass das Ganze 5 Unzen beträgt, welche den *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* darstellen. Zwei Drachmen hievon mit 20 Unzen Wasser verdünnt, geben die *Aqua antimiasmatica Koechlini.* — Die *Kupfersalmiakblumen, Flores Salis ammoniaci venerei, Ens Veneris*, wurden früher durch wiederholte Sublimation eines Gemenges von 1 Th. trocknen Kupfervitriol mit 2 Th. Salmiak als eine grünlichgelbe Salzmasse zum medizinischen Gebrauche dargestellt. — Die den Chlorverbindungen analogen *Brom*verbindungen des *Kupfers* werden bis jetzt nicht gebraucht.

410. Das Kupfer legirt sich leicht und gern mit den meisten Metallen und hat dieser Eigenschaft wegen den Namen *Venus, Meretrix metallorum* erhalten. Mit dem Arsenik liefert das Kupfer durch Schmelzen das *Arsenkupfer, Weisskupfer (argent haché)*, eine spröde, weisse, zwölflöthigem Silber ähnliche, schön polirbare, an der Luft aber schwarz werdende Legirung. Das *arsenichts. Kupferoxyd, Scheel'sches Grün, Mitisgrün*, wird durch Fällen des Kupferoxyd-Ammoniaks oder eines Kupferoxydsalzes mit arsenichter Säure und arsenichts. Salzen, als ein *gelbgrüner* Niederschlag erhalten, welcher in Wasser unlöslich, aber giftig ist, indem er in den meisten Säuren (Magensäure) und reinen Alkalien löslich ist. Er wird als Malerfarbe gebraucht. Das *arseniks. Kupferoxyd* findet sich in der Natur als Strahlerz, Kupferglimmer, Olivenerz, Linsenerz und Euchroit und wird durch Fällen eines Kupferoxydsalzes mit arseniks. Kali dargestellt. Das natürliche krystallisirt, das künstliche ist ein blass bläuliches, in Wasser unlösliches, aber dessenungeachtet sehr giftiges Pulver. — Die wegen ihrer ausgedehnten Anwendung wichtigsten Legirungen des Kupfers sind ohne Zweifel jene mit Zink und mit Zinn. Das Metallgemische von Zink und Kupfer ist gelb (heisst daher auch *Gelbkupfer*), geschmeidiger, leichter schmelzbar, oxydirt sich an der Luft langsamer als

Digitized by Google

Kupfer, ist in der Kälte zähe und klingend. Das Gelbkupfer hat nach dem Gehalt des Kupfers oder Zinks eine mehr oder weniger hoch- oder blassgelbe Farbe und verschiedene Eigenschaften; man unterscheidet daher *Messing*, *Tomback*, *Similor* oder *Manheimergold* u. dgl. Sie werden reiner durch unmittelbares Zusammenschmelzen von reinem Kupfer und rein Zink bei abgehaltenem Luftzutritte dargestellt, unreiner durch Schmelzen eines Gemenges von verkleinertem Kupfer, Galmey und Kohlenpulver erhalten. Sehr gutes hartes Messing erhält man durch Schmelzen von 80 Th. Kupfer, 10½ Zink und 8 Th. Zinn. — Die Verbindung des Kupfers mit dem Zinne hat ebenfalls eine gelbliche Farbe, ein dichteres Gefüge, ein grösserss spec. Gew., ist schmelzbarer, härter, klingender und nicht so leicht oxydirbar als Kupfer, aber um so spröder, je grösser der Zinngehalt ist. Man unterscheidet *Bronze*, *Kanonen-* oder *Stückgut*, *Tamtam*, *Zimbeln*, *Glockengut*, *Spiegelmetall* u. s. w. Die kupfernen Gefässe werden sehr häufig auf ihrer inneren Oberfläche mit Zinn überzogen. Zur *Verzinnung* wird die innere Seite des Gefässes ganz gereinigt und durch Scheuern mit feinem Sande metallisch glänzend gemacht, mit conc. Salmiaklösung überstrichen oder mit Harz überpudert und sodann das Gefäss im Feuer bis zur T. des schmelzenden Zinns und darüber erhitzt. (Der Salmiak löst das erzeugte Kupferoxydul auf, und das Harz reducirt es.) Nun wird geschmolzenes Zinn, oder ein flüssiges Gemische von acht Th. Zinn und ein Th. Eisen, von zwei Th. Zinn und drei Th. Zink (das Gemisch ist der Gesundheit nachtheilig) hineingegossen und mit einem groben Wischlappen auf dem Kupfer umhergerieben, bis dieses von Zinn überall bedeckt ist, worauf das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Die Operation ist so einfach, dass sie gegenwärtig nicht selten von Dienstbothen verrichtet wird. *Auf nassem Wege* erfolgt die Verzinnung ebenfalls leicht und schnell, wenn man ein Th. Weinstein, zwei Th. Alaun und zwei Th. Kochsalz in Wasser auflöst, mit etwas salzs. Zinnoxydul versetzt, hierauf die zu verzinnenden, vorher gut gescheuerten Gegenstände mit einem Stück Zink in die Salzlösung hineinlegt und diese gelinde erwärmt. Durch die Verzinnung werden kupferne Gefässe zur Bereitung und Aufbewahrung von Speisen, Getränken u. dgl. nur dann geeigneter, wenn diese bei der geringsten Abnützung immer erneuert wird, sonst ist sie schädlicher als blankes Kupfer wegen der durch die Berührung zweier Metalle mit einer Flüssigkeit rege werdenden elektro-chemischen Thätigkeit. — Durch Legirung mit *Nikel* wird das *Kupfer* weiss und klingend, ohne spröder zu werden; 0,40 Nickel machen es *silberweiss*. Dieses Gemische rostet aber leicht, wenn nicht noch Zink zugesetzt wird, wodurch sodann das *Packfong* entsteht. —

Digitized by Google

Eisen und *Kupfer* vereinigen sich schwer zu einer grauen *spröden* Legirung und das Eisen wird schon durch eine geringe Menge Kupfer kaltbrüchig.

Quecksilber, *Hydrargyrum* Hg = 126,5823.

411. Das *Quecksilber, Mercurius, Argentum vivum*, ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, kommt gediegen und amalgamirt mit Silber, nur in geringer Menge in Thonschiefer und Sandstein, noch seltner als Quecksilberchlorür und Selenquecksilber, etwas häufiger im Quecksilberlebererz als Schwefelkohlenstoffquecksilber, am häufigsten aber mit Schwefel verbunden als Zinnober vor. Die wichtigsten Quecksilbergruben sind bei Moschel im bairischen Rheinkreis, zu Idria in Krain, zu Horzowitz in Böhmen, zu Almaden in Spanien, in China und in Ost- und Westindien. Das Quecksilber wird im Grossen gereiniget oder aus den zinnoberhaltigen Erzen gewonnen. Das gediegene Quecksilber wird nämlich durch Schlemmen auf mechanische Weise oder durch Destillation von seiner Gangart befreit; das ausgesuchte Erz wird aber mit zu Staub gelöschtem Kalk oder Eisen gemengt und in gusseisernen Retorten bei allmälig verstärkter Hitze destillirt, wobei das metallische Quecksilber in drei thönernen, an die Retorten anlutirten, und mit Wasser gefüllten Vorlagen sich sammelt, während in den Retorten Schwefelcalcium oder Schwefeleisen zurückbleibt. Das Quecksilber wird sodann theils in Hammels- oder Kalbsfellen, theils in zugeschraubten Flaschen von Schmiedeisen in Handel gesetzt. Das käufliche Quecksilber ist aber öfters noch unrein und muss daher durch nochmalige Destillation bei allmälig verstärktem Feuer in irdenen oder starken gläsernen lutirten Retorten (in welche man zuerst $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Quecksilbers, Eisenfeile (Berzelius) und eine nicht grosse Quantität des zu reinigenden Metalls eingetragen und die man durch ihre langen Hälse mit den, mit Wasser gefüllten Vorlagen so verbunden hat, dass sie bis nahe an oder in die Oberfläche des Wassers reicht) gereiniget werden.

Digitized by Google

Man hat auch vorgeschlagen, das Quecksilber durch lange Digestion und öfter widerholtes Auswaschen mit kaltem Vitriolöl, oder mit ein wenig verdünnter Salpeters. oder mit Sublimatlösung oder durch Digestion mit salzs. Eisenoxyd von den fremden Metallen zu reinigen; indem diese sich in den genannten Körpern oxydiren und auflösen, während das Quecksilber zurückbleibt. Indessen sind diese Reinigungsarten nicht zuverlässig, und da auch das Quecksilber im Kochen leicht Tröpfchen in die Vorlage hinüberspritzt und fremde Metalle mitreisst, oder da ihre Legirungen selbst überdestilliren, so ist auch dieses auf solche Art destillirte Quecksilber nicht immer rein. Vollkommen rein erhält man es entweder durch Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen reinen Zinnober und Kalk oder Eisenfeile oder 1 Th. Zinnober und 6 Th. Mennige, oder durch Kochen einer wässerigen Sublimatlösung in einem starken eisernen Kessel oder mit Eisen, und Auswaschen des Metalls mit verdünnter Salzs. und Wasser.

412. Das *Quecksilber* ist bei gewöhnlicher T. tropfbarflüssig oder geschmolzen, stark glänzend, silber- oder zinnweiss von 13,5 bis 13,6 spec. Gew.; bei 40° C aber starr, geschmeidig, weich, wenig klingend und von 14,39 spec. Gew. Im Erstarren krystallisirt es nicht selten in regelmässigen Octaëdern. Es ist ein guter Wärmeleiter, hat wenig Wärmecapacität, verdunstet schon bei gewöhnlicher T., dehnt sich durch die Wärme in allen T. bis zu seinem Siedepunct, der auf + 360°C fällt, gleichförmig aus und hat im gasförmigen Zustande ein spec. Gew. von 6,976. Wird das Quecksilber mit festen pulverigen Körpern, wie mit *Graphit, Krebsstein, Gummi, Zucker, Weinstein*, u. s. w., oder mit *Fett* u. dgl. anhaltend gerieben, so zertheilt es sich sehr fein, verliert seinen flüssigen Zustand (wird getödtet, *Extinctio Mercurii*) und verwandelt sich in ein graues Pulver *(Aethiops graphitialis, Aethiops alcalisatus, Mercurius gummosus Plenkii, sacharatus, tartarisatus etc., Unguentum Hydrargyri cinereum, Ungt. mercuriale cum saliva, Ungt. mercuriale terebinthinat. s. compos., Emplastrum mercuriale etc.)*, in welchem man selbst unter der Lupe keine Metallkügelchen mehr erkennt, welches aber Messing, Gold, Silber u. m. a. augenblicklich amalgamirt und bei Entfernung jener Körper oder durch längere Ruhe

Digitized by Google

wieder in flüssiges Quecksilber sich verwandelt. Das metallische Quecksilber wird sowol im flüssigen als (besonders häufig) im fein zertheilten Zustande als innerliches und äusserliches Heilmittel gebraucht und wird zur Darstellung vieler wichtiger Präparate verwendet. Das unreine Quecksilber fliesst in hinten zugespitzten, in einen Schwanz verlängerten Kugeln, ist zähflüssig, mit einer grauen Haut bedeckt, hinterlässt beim Ablaufen aus der trocknen Hand einen grauen und beim Erhitzen einen verschieden dunkelgefärbten Rückstand, oder es sondert mit Kalium amalgamirt beim Übergiessen mit Wasser ein schwarzes Pulver auf der Oberfläche ab. (Wismuth — Serullas.)

413. Das Quecksilber zeigt zum O. eine schwache V., bleibt an der Luft unverändert (verwandelt sich nur, wenn es fremde Metalle enthält, beim Schütteln mit Luft oder O. in den früher gebräuchlichen *Aethiops per se*, welcher ein graues, pulveriges Gemenge von feinzertheiltem Quecksilber, Quecksilberoxydul und den andern Metalloxyden ist), oxydirt sich auch im Wasser nicht und wird von conc. Salzs. beinahe gar nicht angegriffen, wird aber durch Salpeters. aufgelöst. Bei einer T., die dem Siedepunct des Quecksilbers nahe ist, selben jedoch nicht übersteigt, wird es unter Luftzutritt oxydirt, bei einer höheren T. wird aber das Oxyd gleich reducirt. Man kennt zwei Oxydationsstufen des Quecksilbers: das Oxydul und Oxyd, beide sind Salzbasen.

414. Das *Quecksilberoxydul, Oxydulum Mercurii, Hydrargyrum oxydulatum, Oxydum hydrargyrosum, Mercurius Moscati*, Hg = 203,1645 — 96,20 Hg + 3,80 O wurde von Moscat erst 1797 dargestellt. Es bildet sich nämlich nicht leicht durch unmittelbare Oxydation des Quecksilbers, sondern nur wenn Quecksilberoxyd oder ein Oxydsalz mit metallischem Quecksilber in längerer Berührung ist, oder bei Einwirkung der Salpeters. oder Schwefels. auf im Überschusse vorhandenes Quecksilber. Rein erhält man es, wenn man fein gepulvertes Quecksilberchlorür, (am besten auf nassem Wege bereitetes noch feuchtes

Digitized by Google

Calomel) mit überschüssiger, starker Ätzkalilauge anhaltend reibt oder schüttelt und kalt digerirt. Es bildet sich durch wechselseitige Zerlegung Quecksilberoxydul und Chlorkalium, welches durch Wasserzerlegung sogleich in salzs. Kali umgewandelt wird. Das am Boden des Gefässes sich sammelnde Oxydul wird von der Lauge getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen und kalt im Dunkeln getrocknet. Das *Quecksilberoxydul* ist ein schwarzes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver von 10,69 spec. Gew., welches schon am Tageslicht und bei der Siedhitze des Wassers in Quecksilber und Oxyd verwandelt, bei stärkerer Hitze aber ganz, in Quecksilber und O. zersetzt und verflüchtigt wird; welches in verdünnter Salpeters. ohne Brausen vollständig löslich ist und eine Lösung liefert, die durch Kochsalz vollkommen gefällt wird. Es wird jetzt selten als Arzneimittel gebraucht. Mit Säuren bildet es die *Quecksilberoxydulsalze*, welche ungefärbt oder weiss, zum Theil in Wasser schwer löslich sind, oder darin in saure lösliche und basische unlösliche Salze zerfallen. Ihre Lösungen werden durch reine Alkalien schwarz, durch kohlens. Alkalien weiss oder graugelb, durch phosphors. Salzlösungen weiss, durch Hydrothions. und hydrothions. Alkalien schwarz, durch hydriods. Alkalien grüngelb, durch hydrobroms. Alkalien, Salzs. und salzs. Alkalien weiss, durch blaus. Eisenoxydulalkalien und klees. Alkalien weiss, durch Gallustinctur gelb, durch salzs. Zinnoxydul, Kupfer u. m. a. Metalle metallisch gefällt.

415. Das *Quecksilberoxyd*, *der rothe Quecksilber-Präcipitat*, *Oxydum Hydrargyri rubrum*, *Hydrargyrum oxydatum rubrum*, *Oxydum hydrargyricum*, *Mercurius praecipitatus ruber*, *Mercurius praecipitatus per se* Hg = 136,5823 — 92,68 Hg + 7,32 O war schon im 8ten Jhdt. bekannt und bildet sich beim Erhitzen des Quecksilbers an der Luft bis zum Siedepuncte und beim Erhitzen desselben mit überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure. Man erkält es daher entweder, indem man Quecksilber mehre Monate lang

Digitized by Google

in grossen, mit Luft gefüllten, langhalsigen und an der Spitze des Halses umgebogenen Phiolen bis nahe an den Siedpunct beständig erhitzt *(Mercurius praecip. per se)*, oder schneller durch allmälig verstärktes Erhitzen von vier Th. Quecksilber mit fünf Th. Salpetersäure von 1,208 speciellem Gewichte in einer geräumigen, möglichst flachen, im Sandbade befindlichen Retorte (welche mit einer Vorlage in loser Verbindung steht), bis alles Quecksilber aufgelöst ist, worauf man die saure salpetersäure Quecksilberlösung bei gemässigter Hitze bis zur Trockne abdampft, dann die Hitze abermals langsam und allmälig fast zum Dunkelrothglühen steigert, bis keine rothen Dämpfe, sondern Oxygengase entwickelt werden. Um die zur Entwicklung und theilweisen Zerstörung der Säure nöthige Hitze zu sparen, kann man das bis zur Trockene abgerauchte Salz mit eben so viel Quecksilber innig zusammenreiben und das Gemenge in einem irdenen flachen Gefässe so lange unter öfterem Umrühren gelinde erhitzen, bis keine rothen Dämpfe mehr erscheinen. Auch kann man durch so lange wiederholtes Auskochen desselben trocknen Salzes mit Wasser, bis dieses nichts mehr davon aufnimmt, das Quecksilberoxyd auf nassem, aber etwas weniger vortheilhaftem Wege bereiten. Durch Fällen einer Sublimatlösung mit überschüssiger ätzender Kalilauge erhält man das Quecksilberoxyd in sehr fein zertheiltem Zustande als ein citronengelbes Pulver. Sollte das auf eine dieser Arten erhaltene Quecksilberoxyd noch Salpeters. enthalten, so kann es durch Auswaschen mit wässerigem Kali und Wasser davon völlig befreit werden. Das in Fabriken bereitete *Quecksilberoxyd* kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver von 11,074 spec. Gew. im Handel vor; in den Apotheken wird es gewöhnlich als ein gelbrothes glanzloses Pulver und nur dann als eine glänzende krystallinische hochrothe Masse erhalten, wenn es durch Erhitzen von klein krystallisirtem salpeters. Quecksilberoxydul und Oxyd bereitet worden ist; indessen wird auch diese durch das Pulvern orangeroth und matt. Es wird in der Hitze

Digitized by Google

vorübergehend zinnoberroth, dann dunkelviolett und schwarz, beim Glühen aber in Oxygengas und gasförmiges Quecksilber zersetzt, wodurch man sowol Oxygengas als Quecksilber in einem zweckmässigen Apparate erhalten kann. Das Quecksilberoxyd soll in Wasser etwas auflöslich seyn, ist anfangs geschmacklos, schmeckt aber hintennach widerlich metallisch und wirkt giftig. Es wird im Sonnenlichte schwarz und desoxydirt; es verpufft mit Schwefel in der Hitze, mit Phosphor durch den blossen Schlag; mehre Metalle, wie Antimon, Zink u. s. w., entzünden sich damit beim Erhitzen und viele organische Substanzen, wie Zucker, Gummi u. s. w., desoxydiren es unter Mitwirkung des Wassers beim Erwärmen. In Salzs., Salpeters., Schwefels. u. s. w. ist es ohne Brausen löslich. Das käufliche enthält häufig Salpeters., ist auch bisweilen mit Mennig oder Ziegelmehl verfälscht, Verunreinigungen, die leicht zu entdecken sind. Das rothe Quecksilberoxyd wird als innerliches und äusserliches Heilmittel gebraucht. Mit Säuren bildet es die *Quecksilberoxydsalze*, welche ungefärbt oder gelb, in Wasser theils unlöslich theils löslich sind, widerlich herb metallisch schmecken und sehr giftig wirken. Die neutralen Salze zerfallen meistens bei starker Verdünnung und im heissen Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze. Ihre Lösungen werden durch reines und kohlens. Ammoniak weiss, durch reine und kohlens. fixe Alkalien gelb- oder braunroth, durch phosphors. Alkalien weiss, durch Schwefelwasserstoff anfangs braungelb, dann schwarz (der Niederschlag bleibt nur im Überschusse der Hydrothions. schwarz, sonst wird er allmälig weiss), durch hydriods. Alkalien scharlachroth, durch blaus. Eisenoxydulalkalien weiss, durch Gallustinctur orange, durch salzs. Zinnoxydul, Kupfer, selbst Zinn und Eisen metallisch niedergeschlagen. Salzs. und salzs. Alkalien fällen sie nicht.

416. Das *salpeters. Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, Nitras hydrargyrosus, Mercurius nitrosus* $\dot{H}g\ddot{N} + \dot{H} =$

Digitized by Google

$853{,}3640 - 74{,}475\ \dot{H}g + 19{,}159\ \dot{\ddot{N}} = 6{,}366\ \dot{H}$ erhält man, wenn man Quecksilber mit kalter, sehr verdünnter, aber *überschüssiger* Salpeters. mehrere Wochen digeriren lässt, indem sich das Quecksilber in saures salpeters. Quecksilberoxydul, einer farblosen, die Haut purpurroth und schwarz färbenden Flüssigkeit umwandelt, aus welcher allmälig *neutrales* salpeters. Quecksilberoxydul anschiesst. Es bildet farblose durchsichtige Säulen, welche einen herben metallischen Geschmack haben, in wenig Wasser vollständig, in mehr Wasser nur unter Abscheidung von unlöslichen basischen, als saures Salz löslich sind, in salpeters. Wasser aber völlig als saures Salz sich auflösen, an der Luft Oxygen anziehen, und in der Hitze unter Entwicklung von salpetriger Säure in Quecksilberoxyd umgewandelt werden. *Das basische zwei Drittel salpeters. Quecksilberoxydul* $\dot{H}g^3\dot{\ddot{N}}^2 + \dot{H}^3 = 958{,}6446 - 82{,}35\ \dot{H}g + 14{,}12\ \dot{\ddot{N}} + 3{,}53\ \dot{H}$ bildet sich, wenn *überschüssiges* metallisches *Quecksilber* mit kalter verdünnter Salpeters. in längerer Berührung bleibt, indem das anfangs herauskrystallisirte neutrale Salz seine Krystallform durch Aufnahme von mehr Oxydul in grosse farblose Säulen, oder in Octaëder umwandelt, welche denselben Geschmack und dasselbe Verhalten zum Wasser und zur verd. Salpeters. zeigen wie die neutralen. Man erhält dieses Salz ebenfalls, wenn man mässig verdünnte Salpeters. mit überschüssigem Quecksilber (9 Th. $\dot{\ddot{N}}$ von 1,23 spec. G. mit 10 Hg) anfangs weniger, später unter Wasserzusatz bis zum Kochen erhitzt, bis das zuerst entstandene salpeters. Quecksilberoxyd durch Aufnahme von Quecksilber in Oxydul umgewandelt ist, worauf man es unter beständigem Schütteln erkalten lässt. Das durch Zersetzung der neutralen Salzauflösung durch kaltes Wasser gefällte *unlösliche* weisse *halbbasische salpeters. Quecksilberoxydul* ist $= \dot{H}g\ \dot{\ddot{N}} = 594{,}0326 - 88{,}6\dot{H}g + 11{,}4\dot{\ddot{N}}$. Das durch heisses Wasser zersetzte neutrale Salz liefert aber ein gelbes, wahrscheinlich noch weniger Salpeters. enthaltendes, also ein noch mehr basisches Salz, dessen chemische Constitution bis jetzt nicht bekannt ist. Werden die Krystalle der erstern beiden Salze mit fixen Alkalien behandelt, so entsteht zuerst ein weisser, dann ein hellgrauer, darauf ein dunkelgrauer und bei Überschuss des Alkali endlich ein schwarzer Niederschlag. Die ersteren drei Niederschläge sind Gemenge von verschiedentlich zusammengesetzten basischen Salzen und Quecksilberoxydul, der letzte ist reines Oxydul. — Wird das durch Kochen bereitete lösliche, noch mit Quecksilber gemengte, fein krystallinische, zwei Drittel basische salpeters. Quecksilberoxydul mit 6 bis 8 Th. dest. Wasser vermischt

Digitized by Google

und der gelinde erwärmten Mischung, unter fleissigem Schütteln so lange verdünnte Salpeters. in kleinen Portionen zugesetzt, bis alles Salz aufgelöst, die erkaltete, von dem metallischen Quecksilber abgegossene Flüssigkeit farblos ist und mit dest. Wasser ohne Trübung sich vermischen lässt, so erhält man die *saure salpeters. Quecksilberoxydullösung*, *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati*, welche die Haut schwarzbraun färbt, mit Kochsalz Calomel, mit Salmiakgeist einen schwarzen Niederschlag liefert, als Arzneimittel gebraucht wird, zur Darstellung des *Ungt. Hydrargyri citrinum s. Balsamum mercuriale*, des Calomels auf nassem Wege und des *Merc. solubilis Hahnemanni* dient und als Reagens auf Hydrothions., Hydriodsäure, Hydrobromsäure, Salzs., Ammoniak, Arsenik, Gold, Platin und zur Unterscheidung der Essigs. von der Ameisens. benutzt werden kann. Diese Flüssigkeit muss aber wegen leichter Oxydation an der Luft in einem Glase mit eingeriebenen Glasstöpsel über metallischem Quecksilber aufbewahrt und wegen der leichten Zersetzbarkeit nur mit destill. Wasser verschrieben werden. Bringen fixe Alkalien in der durch Kochsalz völlig zersetzten und vom Calomel abfiltrirten Flüssigkeit einen orangefarbenen; Schwefelwasserstoff, einen schwarzen; Zinnchlorür, einen grauen; Ammoniak, einen weissen Niederschlag hervor, so enthält die Auflösung Quecksilberoxyd. — Das *salpeters. Quecksilberoxyd*, *Hydrargyrum nitricum oxydatum*, *Nitras hydrargyricus*, $\dddot{H}g\dddot{N}+2\dot{H}$ $=363{,}3638-75{,}18\,\dot{H}g+18{,}63\,\dddot{N}+6{,}19\,\dot{H}$, wird erhalten, wenn Quecksilber mit überschüssiger kochender Salpeters. so lange behandelt wird, bis ein Tropfen davon verdünnte Salzs. nicht mehr trübt, oder wenn Quecksilberoxyd in einer hinreichenden Menge Salpeters. aufgelöst wird; die auf die eine oder andere Art erhaltene Flüssigkeit wird sodann bis zum Krystallisationspunct abgedampft. Es schiesst in durchsichtigen vierseitigen Säulen und Nadeln an, welche sehr scharf metallisch schmecken, sehr giftig wirken, in wenig Wasser leicht, in viel Wasser aber nur unter Abscheidung von basischem als saures Salz löslich sind, in Salpeters. sich sehr leicht auflösen und damit eine die Haut rothbraun färbende Lösung *(Liquor Hydrargyri nitrici oxydati)* bilden, die bis auf ein spec. Gew. von 3,47, ohne zu krystallisiren, abgedampft werden kann, die weder durch Kochsalzlösung noch Salzs. getrübt werden darf, und die mit Ammoniak einen weissen Niederschlag liefert. Das beim Zersetzen der Krystalle sich abscheidende *unlösliche, basische salpeters. Quecksilberoxyd* $\dddot{H}g^3\dddot{N}=477{,}4502-85{,}82\,\dot{H}g+14{,}18\,\dddot{N}$ ist gelb, wurde früher Salpeterturpith genannt

Digitized by Google

und zerfällt beim Auskochen mit Wasser vollständig in saures lösliches Salz und in unlösliches rothes Quecksilberoxyd. Die *saure Lösung (Liquor Bellostii)* wird, wiewol selten, als Arzneimittel gebraucht, sie ist äusserst scharf und ätzend und darf nur mit dest. Wasser gegeben werden. — Wird Quecksilberoxyd mit wässerigem Salmiakgeist digerirt, so erhält man eine feste, gelbe, in der Hitze verpuffende Verbindung, welche Proust's *Knallquecksilber* ist. — Wird wenig Quecksilber und Ammoniak oder Salmiak mit den Drähten einer thätigen kräftigen galvanischen Säule auf die Weise in Verbindung gesetzt, dass der negative Pol in das Quecksilber, der positive Pol aber in den Ammoniak oder Salmiak eingesenkt ist, so schwillt das Quecksilber auf, wird dick wie Butter und verliert seine Flüssigkeit, ohne seine metallische silberweisse Farbe zu verändern, erhält also alle Eigenschaften eines *Ammonium-Amalgams*, welches nach Gay-Lussac und Thénard aber ein *Hydruretum ammoniacale Hydrargyri* seyn soll.

417. Das *salpeters. Quecksilberoxydul-Ammoniak, basisch salpeters. Quecksilberoxydul-Ammoniak, Hahnemann's auflösliches Quecksilber, Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum basicum, Mercurius solubilis Hahnemanni, Oxydulum Hydrargyri ammoniacale, Nitras ammonicus cum Oxydo hydrargyroso,* $\dot{N}\ddot{H}^3\ddot{H} + 3\ \dot{H}g = 878{,}6445 - 89{,}845\ \dot{H}g + 2{,}449\ \dot{N}\ddot{H}^3 + 7{,}706\dot{N}$, wurde von Samuel Hahnemann 1786 zuerst dargestellt. Sein Verfahren wurde von Schulze dadurch verbessert, dass die salpeters. Quecksilberoxydullösung mit Hülfe der Wärme bereitet wurde, eine Darstellungsweise, die von Buchholz 1810 zu einer ordentlichen Vorschrift umgestaltet worden ist. In neuerer Zeit haben Pagenstecher, Beissenhirtz, Monheim, Stolze u. m. A. getrachtet, die Verhältnisse der Salzlösung zum Fällungsmittel und umgekehrt genau zu bestimmen, und Letzterer hat in dieser Absicht folgende Vorschrift bekannt gemacht: 8 Th. regelmässig krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxydul übergiesst man im möglichst fein geriebenen Zustande mit einem Gemische von Salpeters. von 1,250 spec. Gew. und 80 Th. siedenden destillirten Wassers, schüttelt es damit während der schnell und vollständig erfolgenden Auflösung einige Mal und

Digitized by Google

lässt die klare Flüssigkeit erkalten. Nun setzt man dieser 4 Th. Aetzammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew., die vorher mit 8 Th. Wasser verdünnt worden ist, auf einmal schnell in einem dünnen Strahl unter fleissigem Umrühren zu. Der sich erzeugende Niederschlag wird durch ein Filtrum so schnell als möglich abgeschieden, mehrmals mit kaltem reinen Wasser ausgesüsst, vermittelst Löschpapier von dem anhängenden Wasser möglichst befreit und, vor dem Lichte gut verwahrt, ohne künstliche Wärme getrocknet. Das erhaltene Product ist von sammetschwarzer Farbe, und sein Gewicht beträgt 0,60 des angewandten salpeters. Quecksilberoxyduls.

Aus den abgegossenen Laugen fällt neuerdings zugesetztes Ammoniak, ein Präparat von dunkel schiefergrauer Farbe, das aber zu viel salpeters. Ammoniak enthält und nicht mit dem ersten Niederschlag vermischt werden darf; sein Gewicht beträgt 0,15 des angewandten krystallisirten salpeters. Quecksilberoxyduls. — Wird Ätzammoniak einer säuerlichen salpeters. Quecksilberoxydullösung zugesetzt, so entzieht es derselben die Salpeters. und bildet salpeters. Ammoniak, während das ausgeschiedene Quecksilberoxydul mit einem Theil des eben gebildeten salpeters. Ammoniaks zu Boden fällt und das verlangte schwarze Präparat bildet. Enthält die Quecksilberlösung Oxyd, so bildet dasselbe mit dem salpeters. Ammoniak ebenfalls einen Niederschlag, aber dieser ist weiss und färbt den schwarzen, aus dem Oxydulsalze gebildeten Niederschlag durch seine Beimengung grau. Setzt man zu viel oder concentrirten Salmiakgeist zu und lässt die alkalische Flüssigkeit längere Zeit mit dem Niederschlag in Berührung, so enthält derselbe häufig viel metallisches Quecksilber in sehr kleinen Kügelchen, indem ein Theil Quecksilberoxydul, durch die Geneigtheit des salpeters. Ammoniaks mit dem salpeters. Quecksilberoxyd ein Doppelsalz zu bilden, in Oxyd umgewandelt, der andere Theil aber dadurch reducirt, oder in metallisches Quecksilber verwandelt wird.

Das Hahnemann'sche *Quecksilber (Mercurius Hahnemanni)* ist ein zartes, sammetschwarzes Pulver, in welchem man auch durch die Lupe kein metallisches Quecksilber erblickt. Es ist geschmacklos und in Wasser unlöslich. Wird es mit Wasser befeuchtet in der Hand gerieben, so bilden sich Quecksilberkügelchen. Im Lichte wird

Digitized by Google

es desoxydirt. Beim Erwärmen wird es grau, in der Hitze verflüchtigt es sich vollkommen, wobei es unter Oxygen-, Ammoniak- und Stickstoffentwicklung zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Mit verdünnter Salpeters. digerirt, hinterlässt es ein weisses Pulver, welches eine unauflösliche Verbindung von salpeters. Ammoniak mit Quecksilberoxyd ist. Conc. Essigs. löst es in der Wärme meistens bis auf wenige Quecksilberkügelchen auf (daher auflösliches — *solubilis).* Durch Salzs. wird es weiss; fixe Alkalien entwickeln Ammoniak und conc. Schwefels. beim Erwärmen Salpeters. Es wird ziemlich häufig sowol innerlich als äusserlich in der Heilkunde gebraucht.

Wird salpeters. Quecksilberoxydulauflösung mit kohlens. Ammoniak vollständig gefällt, so erhält man den *Mercurius cinereus Blackii* als einen grauen Niederschlag, der ausser den Bestandtheilen des Hahnemann'schen Quecksilbers noch Kohlensäure enthält. — Werden 8 Th. Quecksilber in ammoniakhaltiger (aus 7 Th. flüssigem kohlens. Ammoniak und 12 Th. Scheidewasser bereiteter) Salpeters. aufgelöst, die Auflösung krystallisirt und 1 Th. Krystalle in 3 Th. Rosenwasser aufgelöst, so erhält man die *weissen Wards-Tropfen (Guttulae albae Wardii),* ein rücksichtlich seiner chemischen Zusammensetzung nicht genau bekanntes aber ohne Zweifel sehr ungleichförmiges Arzneimittel. — Durch Fällen von salpeters. Quecksilberoxyd mit Ätzammoniak erhält man ein weisses, in Wasser unlösliches, dem weissen Präcipitat ähnliches Pulver, welches *basisches salpeters Quecksilberoxyd-Ammoniak* ist.

418. Mit dem Kohlenstoff ist das Quecksilber noch nicht vereinigt worden. Die *Kohlens.* verbindet sich zwar sowol mit dem *Quecksilberoxydul* als dem *Quecksilberoxyd,* wenn man die entsprechenden Salzlösungen mit fixen einfach oder doppelt kohlens. Alkalien fällt; indessen sind diese grauweissen (kohlens. Oxydul), braunrothen (kohlens. Oxyd) und weissen Niederschläge (doppelt kohlens. Oxyd) an der Luft nicht beständig, da die Kohlens. entweicht. — Das *Quecksilbercyanid, blaus. Quecksilberoxyd, doppelt Cyanquecksilber, Cyanidum Hydrargyri, Cyanetum hydrargyricum, Hydrargyrum bi-cyanatum, Hydrargyrum borussicum s. zooticum,* $HgCy = 159{,}5733 — 79{,}325\ Hg + 20{,}675 Cy$, wurde zuerst von Scheele bereitet und wird erhalten, indem man reines Berlinerblau oder Pariserblau mit 1½ Th. rothem Quecksilberoxyd durch Zusammenreiben innig vermengt und mit 16 bis 20 Th. dest. Wasser unter öfterem Rütteln oder Umrühren ½ Stunde kocht, die

Digitized by Google

Flüssigkeit filtrirt, den Rückstand mit heissem dest. Wasser gut auswäscht, und alles zur Trockne verdampft, die erhaltene Salzmasse wieder in dest. Wasser auflöst, filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Beim Erkalten schiesst reines Cyanquecksilber an. Oder man zersetzt eine Auflösung von 1 Th. blaus. Eisenoxydulkali in 10 Th. heissem Wasser durch Zusatz von 1 Th. scharf getrockneten neutralen schwefels. Quecksilberoxyd und so lange fortgesetztes Kochen, bis der anfangs abgeschiedene Turpith wieder aufgelöst ist, filtrirt sodann die Lösung und lässt sie zur Krystallisation erkalten. Wird nachher die Mutterlauge zur Trockne abgeraucht, das Salz mit siedendem Alkohol ausgezogen und dieser durch Abdampfen entfernt, so erhält man eine neue Menge Krystalle, welche sammt den ersten durch Umkrystallisiren gereiniget werden. Oder man löst rothes Quecksilberoxyd in verdünnter wässriger Blaus. unter öfterem Schütteln auf, filtrirt und dampft ab wie oben. — Das Quecksilberoxyd und Berlinerblau tauschen hier das O. und Cyan gegenseitig aus, und es entsteht Cyanquecksilber und Eisenoxyduloxyd, welches den braunen Rückstand bildet. Das blaus. Eisenoxydulkali und schwefels. Quecksilberoxyd zerlegen sich ebenfalls wechselseitig und es entsteht schwefels. Kali, schwefels. Eisenoxydul und blaus. Quecksilberoxyd. — Das *Quecksilbercyanid* krystallisirt in weissen, an den Kanten durchscheinenden, glänzenden, quadratischen Säulen, die schräg abgestumpft, oder mit 2 ungleichen, auf den Seitenkanten aufsitzenden, oder mit 4 Flächen zugespitzt sind, bisweilen in regelmässigen sechsseitigen Säulen mit 6 Flächen zugeschärft. Es bleibt an der Luft unverändert, schmeckt widerlich metallisch und nach Blaus., ist in 8 Th. kaltem Wasser (entweder als solches oder als blaus. Quecksilberoxyd) und in Weingeist löslich, wird in der Hitze in Cyangas und Quecksilbergas zersetzt, und lässt eine Stickstoffkohle zurück; durch Salzs. und Hydrothions. zerfällt es in Blaus. und Chlor- oder Schwefelquecksilber. Es wird als Heilmittel und zur Bereitung der Blaus. verwendet. Das *Cyanquecksilber* nimmt durch Digestion *mit* Quecksilberoxyd noch *Quecksilber* auf und krystallisirt damit in büschelförmig vereinten Nadeln, die ebenfalls in Wasser und Weingeist löslich, aber von den obigen durch ihren geringeren Cyangehalt sehr verschieden sind. Das *Quecksilbercyanid bildet mit elektropositiven Chlor-, Jod-, Brommetallen Doppelverbindungen.*

— Das *knalls. Quecksilberoxyd, Howards Knallquecksilber,* $\dot{C}y\ddot{H}g$ schiesst aus einer kochenden, mit 24 Th. Alkohol versetzten Lösung von 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpeters. von 1,34 spec. Gew. in weissen seidenglänzenden Nadeln an, welche süsslich metallisch schmecken, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter

Digitized by Google

löslich sind und durch den Druck, Stoss, Wärme u. s. w. heftig verpuffen. Es dient zur Bereitung der Zündhütchen für Percussionsgewehre. — Das *Quecksilberschwefelcyanür* und *Quecksilberschwefelcyanid* haben keine Anwendung. Ebenso das *boraxs. Quecksilberoxydul*, welches früher durch Fällen einer salpeters. Quecksilberoxydullösung mit Borax zum Arzneigebrauche bereitet wurde.

419. Mit dem Phosphor verbindet sich das Quecksilber bei der Digestion von Quecksilberoxyd mit Phosphor und Wasser zu *Phosphorquecksilber*, einer *schwarzen*, weichen, zähen, leicht schmelzbaren Masse, welche durch Destillation in Phosphor und Quecksilber zersetzt werden kann. Ein anderes *dunkelrothes Phosphorquecksilber* durch Zerlegung des Quecksilberchlorürs mit Phosphordämpfen und ein drittes *rothgelbes*, sublimirtes *Phosphorquecksilber* wird beim gelinden Erhitzen von Sublimat in Phosphorwasserstoffgas erhalten. Das *phosphors. Quecksilberoxydul*, *Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum*, *Phosphas hydrargyrosus*, $\dot{H}g^2\overset{\cdot\cdot}{\overline{P}} = 615{,}5600 - 85{,}6\,\dot{H}g + 14{,}4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$, erhält man die säuerlich salpeters. Quecksilberoxydullösung mit phosphors. Natronlösung fällt, den erhaltenen Niederschlag gut aussüsst und trocknet. Das phosphors. Quecksilberoxydul ist ein schweres weisses Pulver, das unter der Lupe aus lauter kleinen Spiesschen zu bestehen scheint, in kaltem Wasser und überschüssiger Phosphors. unlöslich, in heissem Wasser nur sehr wenig löslich, fast geschmacklos ist; durch ätzende Kalilauge schwarz wird und auf glühenden Kohlen sich vollständig verflüchtiget. Das *phosphors. Quecksilberoxyd*, *Phosphas hydrargyricus.*, *Hydrargyrum phosphoricum oxydatum*, $\dot{H}g^2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} = 362{,}3954 - 75{,}4\,\dot{H}g + 24{,}6\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$, wird erhalten, wenn eine Auflösung von rothem Quecksilberoxyd in Salpeters. mit phosphors. Natron gefällt, und der Niederschlag gut ausgewaschen wird. Es ist dem vorigen sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von demselben durch seinen widerlichen Metallgeschmack, durch seine Löslichkeit in überschüssiger Phosphors. und durch das Gelbwerden in Ätzkalilauge. Ein in seinen Wirkungen unsicheres Gemische dieser beiden Salze war früher unter dem Namen *Mercurius phosphoratus* ziemlich häufig als Arzneimittel gebraucht worden. — Das *saure phosphors. Quecksilberoxyd*, welches man sehr leicht durch Auflösen von phosphors. Quecksilberoxyd in Phosphors. darstellen kann, scheint in Vergessenheit zu gerathen.

420. Mit dem Schwefel verbindet sich das Quecksilber sehr leicht; man kennt zwei Schwefelungsstufen dieses

Digitized by Google

Metalls. Das *erste* oder *einfach*, auch *halb Schwefelquecksilber*, $\dot{Hg} + 273{,}281 — 92{,}6Hg + 7{,}45$, erhält man nach Sefström, indem man ein wässeriges Quecksilberoxydulsalz mit Schwefelwasserstoffgas oder mit einem Sulfhydrat (einem hydrothions. Alkali) fällt. Es ist ein schwarzes geschmackloses und in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erwärmen analog dem Oxydul in metallisches Quecksilber und in doppelt Schwefelquecksilber sich umwandelt.

421. Von dem *zweiten* oder *doppelt* auch *einfach Schwefelquecksilber*, *Bisulfuretum Hydrargyri*, $\dot{Hg} = 146{,}6987 — 86{,}3Hg + 13{,}7S$, kennt man *zwei isomerische Modificationen*, eine schwarze und eine hochrothe, deren verschiedene Farbe bloss von der Aggregation der Theile abhängt.

422. Das *schwarze doppelt Schwefelquecksilber*, *Bisulfuretum Hydrargyri nigrum*, *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, $\dot{Hg}$, erhält man entweder durch Fällen eines wässerigen Quecksilberoxydsalzes mit überschüssiger Hydrothions. oder einem Sulfhydrat (wie z. B. blaus. Quecksilberoxyd mit Hydrothiongas, wodurch *Kriel's schlafmachendes Pulver*, *Pulvis hypnoticus s. narcoticus Krieli*, *Aethiops narcoticus*, erhalten wird), oder man reibt oder schüttelt Quecksilber oder ein Gemenge von Quecksilber und Schwefel mit Schwefelleberlösung oder mit Ätzkalilauge bei gewöhnlicher T.; oder man schmilzt Schwefel in einem gusseisernen oder irdenen Geschirr und giesst unter stetem Umrühren und in kleinen Antheilen erwärmtes Quecksilber zu, rührt sie noch einige Zeit bei gelinder Wärme zusammen und reibt sie nach dem Erkalten zu sehr feinem Pulver, wodurch man den *durch Schmelzen bereiteten Quecksilbermohr*, *Aethiops mineralis fusione paratus*, ein aus doppelt Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel, *Bisulfuretum Hydrargyri nigrum cum Sulfure excedente*, bestehendes schwarzes Gemenge bekommt. Ein ähnliches variirendes Gemenge (von schwarzem Doppeltschwefelquecksilber mit überschüssigem Schwefel) ist der *mineralische Quecksilbermohr*, *Aethiops mineralis*, welchen man nach der

Digitized by Google

österr. Pharm. durch so lange fortgesetztes Zusammenreiben von 1Th. Schwefel mit 2Th. allmälig zugesetztem Quecksilber in einer gläsernen Reibschale, bis ein gleichförmiges schwarzes Pulver entstanden ist, in welchem auch unter der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind, erhält (wobei man die Arbeit durch Befeuchten mit Wasser oder mit hydrothions. Ammoniak oder durch gelindes Erwärmen der Masse sehr abkürzen kann). Das *gefällte schwarze doppelt Schwefelquecksilber* erscheint als ein voluminöser Niederschlag, der ein sammetschwarzes, lockeres und sehr zartes Pulver liefert, welches in Wasser unlöslich, geschmacklos ist und durch Sublimation in rothes Schwefelquecksilber umgewandelt wird. — Der *durch Schmelzen bereitete Aethiops* ist ein grauschwarzes, etwas ins Violette sich ziehendes, sehr schweres Pulver, welches durch Sublimation Schwefel und rothes Schwefelquecksilber liefert, sich auch durch Kochen mit conc. Ätzlauge in Zinnober verwandelt, und aus welchem der Schwefelalcohol den überschüssigen Schwefel auszieht. — Der *Aethiops mineralis* ist ein schweres, gleichförmig schwarzes, geschmackloses, in Wasser und wässerigen Säuren unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen ebenfalls unter Verflüchtigung von Schwefel sublimirten Zinnober liefert und aus welchem der überschüssige Schwefel durch Schwefelkohlenstoff auch abgesondert werden kann. Conc. Ätzkali oder Natronlauge nimmt anfangs nur den überschüssigen Schwefel daraus auf, beim anhaltenden Kochen damit wird sodann auch das Schwefelquecksilber vollständig aufgelöst. Nach dem Erkalten schwärzt sich die Auflösung, und eine dabei gebildete krystallinische, weisse salzähnliche Verbindung aus $2\dot{K} + \dot{H}g + 10\dot{H}g$ lässt schwarzes Schwefelquecksilber beim Auflösen in Berührung mit der Luft wieder fallen. Das schwarze Schwefelquecksilber verbrennt an der Luft mit blauer Flamme; wird durch Königswasser entfärbt, dabei wird unter Abscheidung von Schwefel zum Theil Zinnober, zugleich aber ätzender Quecksilbersublimat und Schwefelsäure gebildet; wird in

Digitized by Google

der Hitze durch fixe Alkalien, Metalle und Metalloxyde in zurückbleibende Schwefelmetalle und in sich verflüchtigendes Quecksilber zersetzt. Es wird als mineralischer Mohr in Pulver, Pillen und Latwergenform innerlich angewendet. Wegen seiner zarten und lockeren Beschaffenheit, der feinen Zertheilung und der stets gleichen Zusammensetzung bei sehr sorgfältigem und zweckmässigem Verfahren wäre das gefällte schwarze Schwefelquecksilber oder der *Aethiops narcoticus* zum medizinischen Gebrauche besonders zu empfehlen, wenn nicht der Niederschlag häufig eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem Quecksilbersalze, aus welchem er gefällt wurde, wäre oder enthalten würde, wodurch er ganz andere Wirkungen hervorbringen muss. — Der *Aethiops antimonialis*, welcher nach der österr. Pharm. durch ein ähnliches Zusammenreiben von 2 Th. Schwefelantimon mit 1 Th. Quecksilber und 1 Th. Schwefel bereitet wird, ist ein Gemenge von *Aethiops mineralis* mit fein zertheiltem Schwefelantimon, also *Bisulfuretum Hydrargyri nigrum cum Sulfure excedente et cum Sulfureto Antimonii.*

423. Das *rothe doppelt Schwefelquecksilber, der Zinnober, Bisulfuretum Hydrargyri rubrum, Hydrargyrum bisulfuratum rubrum, Sulfuretum hydrargyricum, Cinnabaris,* Hg war schon in den ältesten Zeiten bekannt, kommt in der Natur und zwar bisweilen in sehr schönen rothen, durchsichtigen, rhomboëdrischen Krystallen vor, welche gesammelt und sogleich verwendet werden können, während der weniger reine, durch Sublimation von seinen Beimengungen vorher befreit werden muss. Durch die Kunst wird das schwarze Doppeltschwefelquecksilber *auf trocknem* und *auf nassem Wege* in Zinnober umgewandelt.

Wenn man nämlich 1 Th. Schwefel schmilzt und unter stetem Umrühren in kleinen Antheilen 6—7 Th. Quecksilber zusetzt, die sich erhitzende Masse durch Bedeckung des Gefässes vor dem Verbrennen schützt und den durch Schmelzen erhaltenen erkalteten Aethiops, zu feinem Pulver zerrieben, zuerst in einer Porzellanschale unter Umrühren gelinde erhitzt, um den überschüssigen

Digitized by Google

Schwefel zu verflüchtigen, dann aber in einem unvollkommen verschlossenen Glaskolben bei der Glühhitze sublimirt, so erhält man eine dunkelrothe, glänzende, im Bruche krystallinische Masse, die durch (Präpariren) Feinreiben hochroth, durch nochmaliges starkes Erhitzen oder durch lange im Dunkeln fortgesetzte (mehrere Monate) Digestion mit sehr verdünnter Salpeters. aber noch höher roth gefärbt, erhalten werden kann.

Auf nassem Wege kann man das schwarze Schwefelquecksilber sowol *ohne* als *mit* Hülfe der *Wärme* in Zinnober verwandeln.

Wenn man nach Martius 1 Th. Schwefelblüthe und 7 Th. Quecksilber in einem starken gläsernen Gefäss mit 2—3 Th. conc. Schwefelleberlösung so übergiesst, dass noch ein Theil des Gefässes leer bleibt und das verschlossene Gefäss anhaltend schüttelt, am besten, indem man es, zwischen Sägespänen u. s. w. recht fest gepackt, an den obern Balken der Säge einer Sägemühle befestigt, so erhält man binnen 2—3 Tagen den schönsten Zinnober. *Mit Hülfe gelinder Wärme* erhält man nach Kirchhof auf nassem Wege *schneller* Zinnober, wenn man 300 Th. Quecksilber in einem porzellanenen Mörser mit 68 Th. Schwefel und etwas Ätzkali so lange zusammenreibt, bis schwarzes Schwefelquecksilber entstanden ist, welches man sodann mit einer Lösung von 160 Th. Ätzkali in eben so viel Wasser unter stetem Umrühren und Erneuerung des verdunstenden Wassers über der Flamme einer Lampe 2 Stunden lang und hierauf ohne Wasserzusatz unter fortwährendem Reiben so lange erhitzt, bis es eine gelatinöse Consistenz und hochrothe Farbe erhält. Nachdem die Masse vom Feuer entfernt und die rückständige Flüssigkeit abgegossen ist, wird der Zinnober anfangs mit $^1/_8$ kalihaltigem und endlich mit reinem Wasser vollkommen ausgewaschen. — Brunner nimmt 300 Gramme reines Quecksilber, 114 Grm. Schwefel, 75 Grm. Kalihydrat und 450 Grm. Wasser, lässt das Quecksilber mit dem Schwefel durch wenigstens 3 Stunden zusammenreiben, den vollkommenen, von metallischem Quecksilber völlig freien, mineralischen Mohr unter fortgesetztem Reiben mit der obigen Menge kaustischer Lauge nach und nach übergiessen, und das Gemenge sodann in einem offenen Gefässe unter anfangs ununterbrochenem, später aber nur zeitweisen Umrühren mit einem breiten Pistill bis auf +45° anhaltend und möglichst gleichförmig erwärmen. Die Wärme darf nie 50° übersteigen und das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit, sobald die Flüssigkeit gallertartig wird, ersetzt. Nach mehreren Stunden verändert die Masse ihre Farbe und wird schmutzig braun-

Digitized by Google

roth, man reibt und digerirt, bis die schönste Scharlachröthe entstanden ist. Bei kleinen Mengen dauert die Operation 10—12 Stunden, bei grösseren aber länger. Der Zinnober wird zuletzt mit Wasser ausgewaschen und das eingemengte Quecksilber durch Schlämmen sorgfältig entfernt. Man erhält gegen 330 Grm. Zinnober von der schönsten Farbe. Auch durch Digestion von Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorür, Hahnemann'schem Quecksilber, mineralischem Turpith mit Schwefelleberlösung oder hydrothions. Ammoniak, ebenso durch Digestion des mit Ätzkalk abgeriebenen Quecksilbers mit Schwefelleberlösung und des Quecksilbermohrs mit hydrothions. Ammoniak erhält man nach Brunner Zinnober. *Sehr schnell* (in wenigen Minuten) erhält man nach Liebig prächtigen Zinnober durch Digeriren von frisch gefälltem weissen Präcipitat mit Schwefelammonium (bereitet durch Auflösen von Schwefelblumen in conc. Ammonium-Sulfhydrat bis zur Sättigung).

Der *künstliche Zinnober (Cinnabaris factitia)* hat eine lebhafte scharlachrothe oder hochrothe Farbe, der schönste ist der chinesische und der unter dem Namen Vermillon aus Holland kommende. Sein spec. Gew. ist 8,124. Er ist geschmack- und geruchlos, wird beim Erhitzen vorübergehend dunkler gefärbt, beim Glühen in offener Luft in metallisches Quecksilber und schwefligs. Gas zersetzt und vollständig verflüchtiget. Beim Glühen mit kaustischen fixen Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten andern Metallen und Metalloxyden in Schwefelmetalle und destillirendes Quecksilber zersetzt. Er ist in Wasser, Weingeist, wässerigen Säuren und Alkalien unlöslich, wird aber von Königswasser und Chlor aufgelöst. Er wirkt wie das schwarze doppelt Schwefelquecksilber nicht giftig und bildet, wie dieses und das einfach oder halb Schwefelquecksilber, eine starke Schwefelbase, welche mit flüchtigen Sulfiden flüchtige Schwefelsalze darstellet. Eben so verbindet sich das doppelt Schwefelquecksilber auf nassem Wege mit salpeters. Quecksilberoxyd, mit Quecksilberchlorid, Bromid, Jodid und Fluorid (auch Cyanid) und die Beimischung solcher Salze ist oft die Ursache, dass das schwarze, auf nassem Wege bereitete Schwefelquecksilber giftig wirkt. — Der künstliche, durch Sublimation bereitete Zinnober, wird als Arz-

Digitized by Google

neimittel angewendet, besonders äusserlich zum Räuchern. Er ist in dem *Pulvis antispasmodicus* in den *Spec. cephalic. Michaelis*, in dem *Hellmund'schen Mittel* u. s. w. enthalten und wird als eine der vorzüglichsten Farben in der Malerei sehr geschätzt.

Der *Mercurius violaceus* ist ebenfalls ein nur durch die Farbe von dem Zinnober verschiedenes Schwefelquecksilber und wird erhalten, wenn 4 Th. Schwefelblüthe geschmolzen und nach und nach 6 Th. Quecksilber und 4 Th. Salmiak darunter gerührt werden, worauf die erkaltete Masse gepulvert und bei allmälig verstärktem Feuer in einem Glaskolben sublimirt wird; die weissen Blumen werden nun weggeworfen und der untere schwere Sublimat wird noch dreimal sublimirt, sodann der obere leichte und gelbe Sublimat entfernt, und der untere schwere und schwärzliche, zuweilen violette, zu feinem Pulver zerrieben, über welches noch Weingeist abgebrannt wird. Er wird in der neueren Zeit wieder als äusserliches Mittel angewendet.

424. Das *schwefels. Quecksilberoxyd, Quecksilbervitriol, Sulfas hydrargyricus, Hydrargyrum sulfuricum oxydatum*, $\dot{Hg}\ddot{S} = 186{,}6987 - 73{,}156\ \dot{Hg} + 26{,}844\ddot{S}$, ist schon sehr lange bekannt. Die Schwefels. greift das Quecksilber in der Hitze an, löst es unter Entwicklung von schwefligs. Gas auf und bildet damit nach der Dauer der Einwirkung und dem verschiedenen quantitativen gegenseitigen Verhältnisse der Säure und des Quecksilbers schwefels. Quecksilberoxydul oder schwefels. Quecksilberoxyd und zwar entweder saures oder neutrales oder basisches. Quecksilbervitriol oder neutrales schwefels. Quecksilberoxyd erhält man, wenn 2 Th. Quecksilber mit 3 Th. conc. Schwefels. in einer gläsernen Retorte, welche mit einer mit Wasser gefüllten Vorlage lose in Verbindung steht, so lange erhitzt werden, bis alles in eine trockne weisse Salzmasse verwandelt ist; oder wenn gleiche Theile Quecksilber und conc. Schwefels., der $^1/_4$ Salpeters. vorher zugesetzt worden ist, so lange heiss digerirt werden, bis alles in ein staubigtrocknes weisses Salz verwandelt ist. Diese Salzmasse ist luftbeständig, hat einen scharfen metallischen Geschmack, wird in Ätzkalilauge gelb und zerfällt in heissem Wasser in eine Lösung von *saurem schwefels. Quecksilberoxyd*, welche beim Abdampfen an der Luft zerfliessende Säulen liefert, und in schwer lösliches *basisches Drittel schwefels. Quecksilberoxyd, den mineralischen Turpith, Turpethum minerale*, $Hg^3\ddot{S} = 459{,}8631 - 89{,}102\ \dot{Hg} + 10{,}898\ddot{S}$, welches ein citronengelbes, anfangs geschmackloses, nachher widerlich metallisch schme-

Digitized by Google

ckendes, am Lichte grau werdendes, nur in 2000 Th. kaltem und 600 Th. kochendem Wasser, aber in überschüssiger Schwefels. leicht lösliches, im Feuer flüchtiges Pulver bildet. Man erhält es, wenn man das neutrale Salz mit 6—8 Th. kochendem Wasser übergiesst, eine Viertelstunde damit kocht, den Niederschlag gut auswäscht, trocknet und im Schatten aufbewahrt. Es wird als Arzneimittel gebraucht. Das neutrale Salz wird aber zur Sublimat- und Cyanquecksilberbereitung verwendet.

425. Mit dem Jod verbindet sich das Quecksilber ebenfalls leicht und man kennt zwei Verbindungsstufen dieser Stoffe. Das *Quecksilberjodür, einfach Jodquecksilber, Joduretum Hydrargyri, Hydrargyrum jodatum* HgJ = 205,4967 — 61,6 Hg + 38,4J erhält man durch Fällen von salpeters. Quecksilberoxydullösung mit verdünnter hydrothions. Kalilösung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags. Das *halb Jodquecksilber, Jodetum hydrargyrosum* ist ein grünlichgelbes, in Wasser und Weingeist unlösliches, schmelzbares und leicht flüchtiges Pulver, von 7,75 spec. Gew. Das *Quecksilberjodid, doppelt Jodquecksilber, Jodquecksilbers., Jodetum Hydrargyri, Hydrargyrum bi-jodatum, Jodetum hydrargyricum, Acidum jodo-hydrargyricum,* HgJ = 284, 4102 — 44,507 Hg + 55,493 J, scheint nach dem verschiedenen Aggregatzustande mehrere isomerische Modificationen zu bilden. Wird nämlich Quecksilber mit Jod unter Zusatz von etwas Alcohol anhaltend einige Zeit zusammengerieben, so erhält man ein röthlich-*gelbes* oder *scharlachrothes* Pulver, welches durch Sublimation in *schwefelgelbe* rhombische Tafeln verwandelt wird; wird eine verdünnte Quecksilberoxydsalzlösung mit einer verdünnten hydriodsauren Kalilösung gefällt und der Niederschlag nach dem Aussüssen getrocknet, so erhält man ein schön *scharlachrothes*, leicht schmelzbares, beim Schmelzen aber *gelb* werdendes und beim Sublimiren ebenfalls in *schwefelgelbe* Krystalle sich umwandelndes Pulver. Dieses gelbe Quecksilberjodid wird durch sorgfältiges Reiben wieder in das schön scharlachrothe umgestaltet. Es ist in Säuren, reinen und hydriods. Alkalien, mehreren Quecksilbersalzen und in Weingeist löslich; unlöslich in Wasser, geschmacklos, und von 6,32 spec. Gew. Das Quecksilberjodid bildet nach v. Bopsdorff mit electropositiven Jodmetallen, *jodquecksilbers. Jodmetalle* mit Ammoniak nach Caillot und Corriol das krystallisirbare *jodquecksilbs. Ammoniak* und mit dem Quecksilberjodür nach Dumas und Boullay das *Quecksilberjodürjodid* = HgJ + HgJ = 489,9079 — 51,6Hg + 48,4J. — Sowol das Quecksilberjodür als das Jodid werden als Arzneimittel und letzteres noch überdiess in der Malerei und Färberei gebraucht. — Das *hydriods. Quecksilberoxydkali, Jodquecksilberkalium, jodquecksilbers. Jodkalium, Hydriodas hy-*

Digitized by Google

drargyrteo-kalicus, Jodidum Hydrargyri cum Jodeto Kalii, Jodetum Kalii jodo-hydrargyricum wird durch Auflösen von Quecksilberjodid in hydriods. Kalilösung und langsames und behutsames Abdunsten der strohgelben Lösung in schönen prismatischen oder nadelförmigen Krystallen von strohgelber Farbe erhalten, die an der Luft sehr schnell zerfliessen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, einen milden Geschmack haben und im aufgelösten Zustande als Arzneimittel empfohlen werden.

426. Mit dem Chlor verbindet sich das Quecksilber mit Hülfe der Wärme leicht und unmittelbar zu Quecksilber Chlorür und Chlorid.

427. Das *Quecksilberchlorür, einfach Chlorquecksilber, halb Chlorquecksilber, salzs. Quecksilberoxydul, versüsstes Quecksilber, Chloretum hydrargyrosum, Hydrargyrum chloratum, Protochloridum Hydrargyri, Murias s. Hydrochloras Hydrargyri mitis, Hydrargyrum muriaticum oxydulatum mite, Mercurius dulcis, Calomel, Panacea mercurialis, Aquila alba mitigata, Manna metallorum, Draco mitigatus,* HgCl = 297,4294 — 85,117 Hg + 14,883 Cl, scheint zu Anfang des 17. Jahrhunderts durch Beguin (1608) und Croll (1609) zuerst auf trocknem Wege bereitet worden zu seyn, wurde von Scheele 1778 auch auf nassem Wege dargestellt und kommt in der Natur als Quecksilberhornerz in Octaëdern krystallisirt vor. Nach der österr. Pharm. ist es auf trocknem Wege auf folgende Art zu bereiten: 3 Th. Quecksilber und 4 Th. Quecksilberchlorid (ätzender Sublimat) werden in einer gläsernen oder steinernen Reibschale so lange (zur Vermeidung des Stäubens mit etwas Weingeist befeuchtet) zusammengerieben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind und das Ganze (nach dem Trocknen in gelinder Wärme) in ein graues Pulver verwandelt ist, welches in einer gläsernen, im Sandbade befindlichen Retorte oder Kolben der Sublimation überlassen wird; ist diese zu Ende, so wird der Sublimat aus der durch Befeuchten mit einem nassen kalten Schwamm zersprengten und nach dem Erkalten zerschlagenen Geräthschaft herausgenommen, zu sehr feinem Pulver zerrieben, mit heissem dest. Wasser sehr sorgfältig ausge-

Digitized by Google

süsst (bis dieses salzs. Zinnoxydul nicht mehr trübt), im Schatten getrocknet und aufbewahrt.

Man erhält es aber auch auf diesem Wege, indem man ein inniges Gemenge von 20 Th. Quecksilber, 8 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein in einer Retorte, welche mit einer Vorlage lose in Verbindung gesetzt wird, mit 12 Th. Schwefels., die vorher mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, übergiesst und im Sandbade bei allmälig verstärktem Feuer so lange erhitzt, bis sich nichts mehr sublimirt. Der sonst durch Pulvern und sorgfältiges Aussüssen zu reinigende Sublimat kann bei der Sublimation selbst sehr fein und rein dargestellt werden, wenn man nach Henry Sohn die glühendheissen Dämpfe des verflüchtigten Chlorürs, in einem vorgelegten, mit etwas Wasser gefüllten Ballon mit, von der andern Seite zugeleiteten, Wasserdämpfen zusammentreffen lässt. —

Auf nassem Wege erhält man das Calomel im noch feiner zertheilten Zustande, wenn stark verdünnte salpeters. Quecksilberoxydullösung mit verdünnter Kochsalzlösung vollständig gefällt, und der Niederschlag mit reinem Wasser und etwas Weingeist sogleich gut ausgesüsst und im Schatten in gelinder Wärme getrocknet wird. — Wird Quecksilberchlorid mit Quecksilber gemengt erhitzt, so nimmt es noch 1 M. Gew. von diesem auf und verwandelt sich in Quecksilberchlorür, welches sich, nachdem etwas unzerlegtes Ätzsublimat mit Quecksilber sich verflüchtiget hat, sublimirt, von dieser die äussere Rinde als grauen Anflug bildenden Körpern wird es zum Theil mechanisch, zum Theil aber auf die oben angezeigten Arten gereiniget. Wird aber aus der angegebenen Menge Kochsalz durch Braunstein und Schwefels. Chlor entwickelt, so verbindet sich dieses im Momente seiner Entbindung mit dem vorhandenen Quecksilber, und das gebildete Quecksilberchlorür wird durch verstärkte Hitze sublimirt, während die übrige Salzmasse zurückbleibt. — In frühern Zeiten suchte man das Präparat durch wiederholte Sublimation zu verbessern und nannte das 6mal sublimirte *Calomelas*, das 9mal sublimirte *Panacea mercurialis*. Indessen scheint man es dadurch mit Sublimat verunreinigt zu haben.

Das *sublimirte* Quecksilberchlorür ist eine strahlig krystallinische, glänzende, weisse, durchscheinende Masse, oder bildet farblose, durchsichtige, diamantglänzende, geschoben vierseitige, mit vier ungleichen Flächen zugespitzte Säulen; das *gefällte* Quecksilberchlorür ist ein weisses, etwas ins Gelbliche spielendes, zartes Pulver, wel-

Digitized by Google

ches durch starkes Pressen zu einer zusammenhängenden und selbst klingenden Masse vereinigt werden kann. Sein spec. Gew. ist 7,176. Mit einem harten Körper geritzt, gibt es einen hellgelben Strich, wird es im Finstern gestossen oder zerbrochen, so leuchtet es, wie der auf ähnliche Weise behandelte Zucker und gibt ein blitzähnliches Licht. Am Sonnenlichte färbt es sich dunkel und schwärzt sich. Es ist geschmacklos, ganz unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist und nur äusserst wenig löslich in kochendem Wasser *(Decoctum Zittmanni fortius)* und Alkohol; in der Hitze verflüchtiget es sich vollständig ohne zu schmelzen. Salzs. und wässerige salzs. Salze verwandeln es beim Kochen oder Digeriren unter Abscheidung von Quecksilber zum Theil in ätzenden Sublimat; durch Chlor und Königswasser wird es vollständig in Ätzsublimat umgewandelt; Jod wandelt es in Ätzsublimat und in Quecksilberjodür- oder jodid um; auf ähnliche Weise verhält es sich zu Brom. Salpeters. verwandelt es in salpeters. Quecksilberoxyd und Sublimat; erhitzte Schwefels. erzeugt unter Entwicklung von schwefliger Säure, schwefels. Quecksilberoxyd und Sublimat. Blaus. und blausäurehaltige Wasser *(Aq. Cerasor. nigr. Laurocer.* u. dgl.) zerlegen es ebenfalls, bilden doppeltes Cyanquecksilber und Salzs. unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Schwefel, Phosphor und viele Metalle zersetzen es in der Hitze. Wässerige Alkalien, alkalische Erden, reine und kohlens. Bittererde scheiden auf nassem Wege (besonders bei gelinder Wärme) Quecksilberoxydul ab. *(Aq. mercurialis nigra s. phagedaenica mitis, Mercurius Moscati, Mercurius praecipitatus Saunderi* etc.) Goldschwefel und Kermes zerlegen es schon durch Reiben *(Pulvis alterans Plumeri)*, vollständiger beim Kochen mit Wasser, wobei Chlorantimon *(Butyrum Antimonii)* und Schwefelquecksilber gebildet werden. Das Calomel wird als innerliches und äusserliches Arzneimittel häufig benutzt. Es darf daher auch durchaus keinen Ätzsublimat enthalten. Es darf daher mit kaltem Weingeist oder Äther digerirt, diesen Flüssigkeiten nicht die Eigenschaft mittheilen, nach dem Filtriren mit Kalkwasser

Digitized by Google

einen gelben, mit Hydrothions. einen schwarzen, mit salzs. Zinnoxydul einen grauen Niederschlag zu liefern. Das freie metallische Quecksilber ist in demselben schon durch die graue Farbe zu erkennen und leicht mit Salpeters. auszumitteln; sollte es aber basisches salpeters. Quecksilberoxydul enthalten, so entwickelt Schwefels. daraus in der Hitze rothe Dämpfe.

428. Das *Quecksilberchlorid, doppelt Chlorquecksilber, salzs. Quecksilberoxyd, ätzender Quecksilbersublimat, Chlorquecksilbersäure, Chloretum hydrargyricum, Bichloretum Hydrargyri, Hydrargyrum bi-chloratum, Hydrargyrum muriaticum corrosivum, Hydrochloras hydrargyricus corrosivus, Mercurius sublimatus corrosivus, A. chloro-hydrargyricum.* HgCl = 170, 8472 — 74,091 Hg + 25,909Cl soll schon vor der Ankunft der Europäer in China bekannt gewesen seyn und wurde auch bereits von Geber im 8ten Jahrhundert beschrieben; seine gegenwärtig übliche Bereitungsart ist aber von Kunkel im J. 1700 bekannt gemacht worden. Man erhält es nämlich, indem man fein zerriebenes, frisch bereitetes, völlig trocknes, neutrales schwefels. Quecksilberoxyd mit fein gepulvertem verprasselten Kochsalze innig zusammenmengt und das sorgfältig und behutsam bereitete Gemenge in einem geräumigen Glaskolben, der ziemlich tief ins Sandbad gesetzt wird, anfangs bei sehr gelinder, allmälig aber bis zum Glühen des Kapellenbodens verstärkter Hitze der Sublimation unterwirft. Man zerbricht das Sublimirgefäss nach dem Erkalten, sammelt den im Halse und im oberen Theile des Kolbens befindlichen Sublimat und verwahrt denselben in gläsernen oder porzellanenen Gefässen. Das am Boden befindliche Glaubersalz muss wegen möglicher Verunreinigung durch ätzenden Sublimat weggeworfen werden.

Um die Gefahr des Staubens des trocknen pulverigen Gemenges beim Zusammenreiben zu vermeiden, kann man die pulverigen Massen einzeln in den Kolben eintragen, und durch sorgfältiges Schütteln desselben bei verschlossener Öffnung innig vermengen; um aber durch die Dämpfe bei der Sublimation keinen Schaden zu nehmen, müssen die Salze vollkommen trocken seyn und muss die

Digitized by Google

Operation unter einem gut ziehenden Schornstein und bei gelinder Hitze vorgenommen werden; zerspringt dennoch das Sublimirgefäss, so sichert man sich durch eine Schwammmaske. Wird ein Gemenge von 10 Th. Quecksilber, 8 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein mit einem Gemische von 11 Th. conc. Schwefels. und eben so viel Wasser auf eine, der bei der Quecksilberchlorürbereitung bereits angegebenen, ähnliche Weise behandelt, so erhält man ebenfalls Quecksilberchlorid *auf trocknem Wege. Auf nassem Wege* erhält man es entweder durch Auflösen des rothen Quecksilberoxyds in Salzs. oder durch Kochen von frisch gefälltem Calomel mit Salzs. und Abrauchen oder Erkalten der Lösung in Krystallen.

Der *ätzende Quecksilbersublimat* stellt eine schwere, weisse, durchscheinende Masse von spiessig krystallinischem Bruch dar, oder schiesst in weissen nadelförmigen oder plattgedrückten vierseitigen Säulen an, die mit zwei Flächen zugespitzt und an der Luft beständig sind. Er hat ein spec. Gew. von 5,14—5,42, einen scharfen, äusserst widrigen, lange anhaltenden metallischen Geschmack und wirkt schon in kleiner Gabe als ein heftiges Gift. (Als Gegenmittel sind das Eiweiss und der Weizenkleber bekannt.) Er schmilzt bei einer höhern T., geräth ins Kochen und verflüchtigt sich vollständig ohne Zersetzung; verdunstet auch schon bei gewöhnlicher T. langsam. Er löst sich in 16 Th. kalten und 3 Th. kochenden Wassers, in $2\frac{1}{3}$ Th. kalten und $1\frac{1}{4}$ Th. kochenden Alkohols und in 3 Th. kalten Äthers auf. Seine Löslichkeit in den beiden letzteren Flüssigkeiten wird durch Zusatz vom Campher und seine Löslichkeit in Wasser durch Zusatz eines salzs. Salzes sehr vermehrt. Die Lösung röthet Lackmus. Von Salpeters. und Salzs. wird es leichter als von Wasser aufgelöst. Durch reine fixe Alkalien, so wie durch reine und kohlens. Magnesia wird seine Lösung zersetzt und orangegelbes Quecksilberoxyd gefällt. *(Aq. phagedaenica).* Doppelt kohlens. Alkalien fällen sie zwar weiss, der Niederschlag wird aber bald braunroth. Phosphor und die meisten Metalle zerlegen ihn in der Hitze und auf nassem Wege. Schwefelwasserstoffgas bewirkt in geringer Menge einen weissen, in grösserer Menge einen schwarzen Nie-

Digitized by Google

derschlag. Salzs. Zinnoxydul bewirkt noch bei einer 40,000 fachen Verdünnung eine schwarzgraue Trübung, von sich ausscheidendem metallischen Quecksilber, und metallisches Kupfer überzieht sich darin mit einem grauweissen Häutchen, das durch Reiben Politur annimmt. Von vielen organischen Substanzen, wie Gummi, Zucker, Mehl, Extracten, Oelen, Fetten, Harzen u. dgl wird er langsam zersetzt, wobei das Chlorid zu Chlorür reducirt wird, besonders im Sonnenlichte, welches auch aus der wässerigen Lösung für sich allein schon Calomel fällt. Keine Oxygens. zerlegt den Sublimat. Mit electropositiven Chlormetallen bildet der Ätzsublimat gerne Doppelsalze, *Chlorquecksilbers. Chlormetalle.* Der Ätzsublimat wird als innerliches und äusserliches Heilmittel mit grosser Vorsicht benutzt. Bei seinem Gebrauche sollten alle genannten organischen und unorganischen Beimischungen vermieden werden, weil er dadurch zersetzt wird. Er wird auch zur Bereitung des *Liquor mercurialis, Aqua phagedaenica, Mercur. praec. albus* u. dgl. m. verwendet, und dient überdiess zur Aufbewahrung gewisser anatomischer Präparate, zur Bewahrung der Leichen gegen die Verwesung, der Tinte gegen das Schimmeln u. s. w. *Bei* vorkommenden *Vergiftungen* ist die Untersuchung auf Ätzsublimat nicht allein mit den ausgebrochenen Substanzen und dem Mageninhalte, sondern auch mit der Substanz des Magens selbst vorzunehmen. Die filtrirten Flüssigkeiten werden zu diesem Zwecke mit Schwefelwasserstoff mit einer frisch bereiteten salzs. Zinnoxydullösung und mit metallischem Kupfer geprüft, der Magen selbst, welcher das Quecksilberchlorid durch den Eiweiss gebunden enthält, wird durch Betropfen mit der Zinnsolution schwarze Flecken bekommen. Das mit Amalgam beschlagene Kupfer kann, nachdem es durch Politur Silberglanz angenommen hat, oder ähnliche Flecke zeigt, der Behörde als Beleg übergeben werden.

Der *Liquor Cupri muriatici mercurialis* wird nach Köchlin bereitet, indem man eine Drachme Mercurius dulcis in einer Unze Salzs. auflöst und die Lösung mit Kupferoxydammoniak so lange

Digitized by Google

versetzt, bis die entstandene dickliche Flüssigkeit sich wieder aufhellt, was bei ungefähr 5 Unzen geschehen soll. Die Auflösung des Calomels kann durch Zusatz von 1 Quentch. Salpeters. befördert werden. 2 Drachmen dieser Flüssigkeit mit 20 Unzen Wasser vermischt, geben die *Aqua antimiasmatica composita Köchlini.* Das *basische Quecksilberchlorid, basische salzs. Quecksilberoxyd, das chlorquecksilbers. Quecksilberoxyd* $\dot{Hg}^5 + HgCl = 79{,}989\ \dot{Hg} + 20{,}011\ HgCl$ erhält man beim Kochen von Sublimatlösung mit Quecksilberoxyd, oder beim Fällen derselben mit einer nicht hinreichenden Menge reiner oder kohlens. Alkalien, als einen ziegelrothen oder schwarzbraunen, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser etwas löslich ist und in der Hitze zersetzt wird. *(Aq. phagedaenica.)*

429. Der *weisse Quecksilberpräcipitat*, das *gefällte basische salzs. Quecksilberoxydammoniak, basische Ammoniumquecksilberchlorid, Mercurius praecipitatus albus, Hydrargyrum ammoniato-muriaticum oxydatum praecipitatum, Murias Oxydi Hydrargyri ammoniacalis insolubilis, Hydrochloras ammonicus cum Oxydo hydrargyrico, Oxydum hydrargyricum cum Chloreto Ammonii, Mercurius cosmeticus* $\dot{N}H^4Cl + 2\dot{H}g = 304{,}1248 - 80{,}313\ \dot{H}g + 19{,}687\ \dot{N}H^4Cl = 6{,}305\ \dot{N}H^3 + 13{,}382\ ClH$ wurde von Raimund Lull entdeckt, seine gegenwärtige Bereitungsart verdankt man aber Lemery, welcher dieselbe nebst einer anderen Methode i. J. 1675 beschrieben hat. Man erhält nämlich dieses Präparat, wenn man eine filtrirte wässerige Lösung von gleichen Theilen Ätzsublimat und Salmiak mit einer einfach kohlens. Kalilösung so lange fällt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht (wird das Fällungsmittel in grösserer Menge zugesetzt, so wird der Niederschlag gelb und muss durch einige Tropfen Salzs. wieder verbessert werden), welcher durch ein Filtrum von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem dest. Wasser so lange ausgewaschen wird, bis dieses völlig geschmacklos ist, und durch Ammoniak nicht mehr weiss gefällt wird, im Schatten an einem luftigen Orte getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt wird. Die flüssige Verbindung des Salmiaks mit dem Quecksilbersublimat ist so innig, dass sie durch Krystallisation nicht getrennt

Digitized by Google

wird, sondern ein Doppelsalz darstellt, welches früher unter dem Namen *Alembrothsalz, Salz der Weisheit* bekannt und berühmt war, und das durch vorsichtig zugesetztes, einfach kohlens. Kali oder Natron zum Theil seiner Salzs. unter Aufbrausen beraubt und in jenen weissen Niederschlag umgewandelt, durch Zusetzen einer grösseren Menge dieser Fällungsmittel aber in einen gelben Niederschlag verwandelt wird, indem ein Theil Quecksilberoxyd sich ausscheidet, der jedoch durch Zusatz von etwas Salzs. wieder verschwindet. Dasselbe Präparat wird viel sicherer und einfacher erhalten, wenn man eine kalte Ätzsublimatlösung so lange mit Ätzammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag gebildet wird. Auch kann man es durch Digestion von orangegelbem gefällten Quecksilberoxyd mit der Hälfte Salmiak und wenig Wasser darstellen.

Der *weisse Quecksilberpräcipitat* ist ein weisses, widerlich scharf und metallisch schmeckendes, giftig wirkendes Pulver, welches in Wasser als solches sehr wenig löslich, in Alkohol ganz unlöslich ist, in der Hitze sich unter Entwicklung von Stickgas und Ammoniakgas und Bildung von Quecksilberchlorür vollständig verflüchtiget, durch ätzende Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak gelb und in Quecksilberoxyd verwandelt wird und in Salzs. sich vollständig ohne Aufbrausen auflöst. Der weisse Quecksilberpräcipitat wird als äusserliches Arzneimittel ziemlich häufig angewendet, ist auch ein wirksamer Bestandtheil des *Ungt. ophthalm. Janini, Ungt. contra scabiem Werlhofii, Ungt. mundificans Zelleri* u. dgl. m.

430. Mit dem Brom verbindet sich das Quecksilber ebenfalls leicht zu Quecksilberbromür und Quecksilberbromid. Das *Quecksilberbromür, einfach Bromquecksilber, halb Bromquecksilber, Brometum hydrargyrosum, Hydrargyrum bromatum*, $HgBr = 350{,}9944 - 72{,}2\,Hg + 27{,}8\,Br$, erhält man durch Fällen von verdünnter salpeters. Quecksilberoxydullösung mit verdünnter hydrobroms. Kalilösung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags in Gestalt eines weissen, etwas ins Gelbe ziehenden flockigen, zarten, geschmacklosen, in Wasser und Weingeist unlöslichen, in der Roth-

Digitized by Google

glühhitze flüchtigen Pulvers, welches durch Sublimation in weisse faserige Krystalle umgewandelt wird. Das *Quecksilberbromid, doppelt Bromquecksilber, Bromquecksilbersäure, Brometum hydrargyricum, Hydrargyrum bi-bromatum, Acidum bromo-hydrargyricum*, $HgBr = 224,4122 - 56,4\ Hg + 43,6\ Br$, bildet sich beim Zusammentreffen von Brom mit Quecksilber unter Feuererscheinung; wird aber entweder durch so lange fortgesetztes Schütteln von Quecksilber mit Brom und Wasser, bis die braune Farbe der Flüssigkeit und das Quecksilber verschwunden sind, sodann durch Kochen mit Wasser, Filtriren der heissen Lösung und Krystallisation derselben, oder durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in Salpeters., Zersetzen der mit Wasser verdünnten Auflösung mit wässeriger hydrobroms. Kalilösung, Abdampfen des Salzgemisches zur Trockne, Ausziehen der Salzmasse mit der nöthigen Menge kochenden Alkohols und Krystallisiren des Filtrats, oder durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Hydrobroms. und Krystallisation der filtrirten Lösung, oder endlich durch Sublimation eines Gemenges von schwefels. Quecksilberoxyd und Bromkalium dargestellt. Das *Quecksilberbromid* schiesst in silberweissen dünnen glänzenden Blättchen an oder bildet plattgedrückte vierseitige Säulen, welche einen scharf metallischen Geschmack haben, giftig wirken in Wasser schwer löslich sind, indem sie 4 bis 5 Th. heisses Wasser zur Auflösung bedürfen und beim Erkalten der Lösung grösstentheils wieder niederfallen, welche sich aber in Weingeist und noch leichter in Äther auflösen und sauer reagiren. In der Hitze schmelzen sie und verflüchtigen sich dann vollständig. Das Quecksilberbromid verbindet sich nach v. Bonsdorff mit electro-positiven Brommetallen zu bromquecksilbers. Brommetallen. Das Bromquecksilber wird durch Chlor zerlegt und Brom in braunen Dämpfen ausgeschieden. Das Quecksilberbromid wird als Arzneimittel gebraucht.

431. Mit den Metallen bildet das Quecksiber *Verquickungen, Amalgama*, d. i. mehr oder weniger flüssige oder weiche, unter gewissen Umständen zum Theil krystallinische oder auch pulverige Legirungen. Die *Amalgame der leichten Metalle*, welche bis jetzt bekannt sind, werden durch galvanische Elektricität oder durch Zerlegung eines ihrer Salze mit Natriumamalgam (nach Böttger) oder durch unmittelbare Vereinigung der beiden Metalle, welche nicht selten mit Feuererscheinung und Explosion erfolgt, erhalten. Die *Amalgame der schweren Metalle* werden grösstentheils leicht durch Zusammenreiben oder Zu-

Digitized by Google

sammenreiben oder Zusammenschmelzen oder auch auf nassem Wege durch Fällen ihrer Salze mit Quecksilber oder einem Amalgame dargestellt. Mit *Wismuth*, *Zink*, *Kadmium*, *Zinn* und *Blei* vereiniget sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher T., und werden Zinnfolien mit Quecksilber amalgamirt und das feste Amalgam auf Glas befestiget, so erhält man die *Spiegel*. Das Bleiamalgam dient ebenfalls zum *Spiegelbelegen*. Das *Eisenamalgam* erhält man auf trocknem Wege schwierig; auf nassem Wege, durch Zerlegen einer Eisenvitriollösung mit Natriumamalgam, erhält man es aber leichter in ziemlich dickflüssigem Zustande; auf einem Urglase über der Spirituslampe erhitzt, verbrennt das Eisen unter einer sehr schönen Lichterscheinung zu Oxyduloxyd. Das *Kupferamalgam* ist polirt silberweiss und wird sehr leicht auf nassem Wege dargestellt.

Silber, *Argentum* Ag = 135,1607.

432. Das Silber, *Luna*, *Diana*, war in den ältesten Zeiten und zwar vor vielen andern Metallen bekannt und wurde auch sehr früh schon als einziger Massstab oder als Vergleichungsgegenstand für den Werth aller übrigen Dinge und als allgemeines Tauschmittel, d. h. als Geld benutzt; kommt ziemlich häufig besonders gediegen auch in Würfeln, regulären Octaëdern und ihre Ableitungen krystallisirt vor, findet sich ebenfalls in Verbindung mit Gold, Quecksilber, Antimon, Tellur oder Arsenik; ferner sehr häufig als Schwefelsilber für sich und mit Schwefelkupfer, Schwefelantimon und Schwefelblei, selten als Chlorsilber im Hornerz. Das Silber wird im Grossen auf zweierlei Art aus seinen Erzen gewonnen, durch *Abtreiben* und durch *Amalgamation*.

Nachdem die silberhaltigen Bleierze durch Pochen und Schlemmen von ihrer Gangart, durch Rösten in eigenen Öfen von dem Schwefel befreit und durch Schmelzen der gerösteten Masse mit Kohle in silberhaltiges Blei umgewandelt sind, oder nachdem die silberhaltigen Erze mit Blei, Bleioxyd, Bleierzen oder Bleiglanz

Digitized by Google

und Eisen in silberhaltiges Blei umgeschmolzen worden sind, oder nachdem aus dem silberhaltigen Kupfer und unreinen Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei und nachher durch allmälig verstärktes Erhitzen dieses Metallgemisches das Silber mit dem Blei herausgeschmolzen ist, wird dieses *silberhaltige Blei* auf den mit ausgelaugter Knochenmasse in Form grosser Schüsseln ausgeschlagenen *Treibherden abgetrieben*, d. h. in glühenden Fluss gebracht, das Blei sammt dem Eisen, Kupfer, Zink durch einen beständig mittelst zweier Blasebälge darüber geleiteten Luftstrom oxydirt, das geschmolzene Oxydgemische (Glätte) durch eine Vertiefung abgeleitet, das erstarrte Oxyd von der Oberfläche des Metalls entfernt, bis das Silber beinahe rein zurückbleibt. Dieses wird nun in den mit Laubholzasche ausgeschlagenen *Test* bei stärkerer Hitze umgeschmolzen, bis das flüssige Silber klar und spiegelglänzend wird, oder *blickt*, wobei die neu entstandene mit den fremden Metalloxyden vereinigte Glätte vom Testherde absorbirt wird. Das auf diese Art gereinigte käufliche Silber heisst *Kapellensilber. (Argentum cupellatum.)*

Die gediegen *Silber* haltigen Erze werden *mit Quecksilber* anhaltend bewegt und in *Amalgam* verwandelt; oder besser, die Schwefelkies haltenden oder absichtlich damit vermengten Erze werden zu Pulver verpocht und mit 8—9 Proc. Kochsalz geröstet (um das Silber in Chlorsilber umzuwandeln), die hierauf zu feinem Mehle gemahlene Masse wird in Tonnen mit Wasser und Eisen und zuletzt mit Quecksilber zusammengemengt und anhaltend darin in Bewegung erhalten (das mittelst Eisen aus dem Chlorsilber ausgeschiedene Silber verbindet sich mit dem Quecksilber), das flüssige Amalgam wird sodann aus den Tonnen gezapft, durch ein Fell gepresst, worin eine feste Verquickung zurückbleibt, welche durch eine absteigende Destillation zerlegt wird, indem das verflüchtigte Quecksilber in Wasser aufgefangen wird, während ein Silberkuchen zurückbleibt. Dieser ist zwar hergfein, aber nicht chemisch rein.

433. Um *chemisch reines Silber* zu erhalten, löst man Kapellensilber in reiner Salpeters. auf, schlägt die verdünnte Auflösung mit warmer verdünnter Kochsalzlösung nieder, wäscht das Chlorsilber mit heissem dest. Wasser gut aus und trocknet es scharf. Nun schmelzt man in einem irdenen Tiegel eben so viel einfach kohlens. Kali; ist dieses flüssig geworden, so streut man allmälig behutsam alles Hornsilber ein, verstärkt sodann die Hitze, um das Silber zu schmelzen und nimmt den nach dem Erkalten am Bo-

Digitized by Google

den gesammelten Silberklumpen durch Zerschlagen des Tiegels heraus.

Mengt man das Chlorsilber vor dem Schmelzen mit dem kohlens. Kali, so entsteht während der Zersetzung und Entwicklung von O. und kohlens. Gas im Gemenge ein Aufbrausen, Spritzen (wodurch man schon viel Silber verliert) und bisweilen auch ein Übersteigen des geschmolzenen Weinsteinsalzes (wodurch die Operation ganz unterbrochen wird). Daher bereitet Gay-Lussac ein sehr inniges Gemenge von 100 Th. Chlorsilber, 70,4 Th. Kreide und 4,2 Th. Kohle, oder noch besser von 5 Th. trockenem Chlorsilber und 1 Th. frisch gebranntem Kalk, füllt damit einen Tiegel bis zu $^2/_3$ an und bringt das Gemenge nach und nach zum glühenden Fluss. *Mohr* mengt 1 Th. Chlorsilber mit $^1/_3$ trockener, wasserleerer kohlens. Soda, bringt das innige Gemenge in einen steinernen Topf oder in ein Arzneiglas, setzt dieses in einen Tiegel, umgibt es mit Sand, gibt nach und nach bis zum schwachen Glühen verstärkte Hitze; entfernt sodann das Kochsalz durch Kochen mit Wasser und setzt zuletzt etwas Salzs. zu, um das *Silber in fein zertheiltem pulverigen Zustande* zu erhalten. *Mohr* vermischt auch das *Chlorsilber* mit $^1/_3$ seines Gewichts, *Colophonicum*, und erhitzt das Gemenge in einem Tiegel. Das Hydrogen des Harzes *reducirt* das Silber unter Salzsäurebildung, welche die Flamme des brennenden Gases sogleich grün färbt. Sobald diese Flamme aufhört, verstärkt man die Hitze bis zum Schmelzen des Silbers, setzt am Ende etwas gebrannten Borax zu und erschüttert den Tiegel durch einige Schläge. *Auf nassem Wege reinigt man das Silber*, indem man es in Salpeters. oder in 2—3 Th. conc., mit der Hälfte Wasser vorher verdünnter Schwefels. mit Hülfe der Wärme vollständig auflöst und das Silber aus den verdünnten Auflösungen *mit metallischem Kupfer* im ersten Falle kalt, im zweiten unter beständigem Erhitzen vollständig niederschlägt, d. h. bis eine Kochsalzlösung in einer Probe der Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr bewirkt. Das gefällte, sehr fein zertheilte Silber wird mit Ätzammoniak digerirt, und der im zweiten Falle erhaltene Kupfervitriol wird krystallisirt. Eben so kann man in mit Salzs. gesäuertem Wasser das auf die oben angegebene Weise aus unreinem Silber abgeschiedene Hornsilber *mit* einer *Eisen-* oder *Zink*stange schnell reduciren, wobei man das Silber als eine lose, zusammenhängende, zähe, biegsame Masse erhält; man kann auch das Chlorsilber in blanken eisernen oder zinkenen Gefässen mit Wasser kochen oder digeriren, um die Zersetzung desselben zu bewerkstelligen, oder man kann die Reduction ebenfalls *durch galvanische Elektricität* bewirken, indem man einen unten mit einer Blase verschlossenen, oben offenen Glascylinder,

Digitized by Google

welcher in Wasser zertheiltes Chlorsilber enthält, auf eine unter mit Salzs. oder Schwefels. gesäuertem Wasser befindliche Zinkplatte stellt, von welcher ein Silber- oder Platindraht in das Wasser des Cylinders geleitet wird. Das ausgeschiedene, sehr fein zertheilte Silber wird ausgewaschen.

Das *Silber* hat von allen Metallen die weisseste Farbe, ein vollkommen dichtes Gefüge und starken Metallglanz. Es ist härter als Gold, weicher als Kupfer und nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; es lässt sich zu den dünnsten Blättchen schlagen, Blattsilber *(Argentum foliatum)*. 1 Gr. Silber kann zu einem Draht von 400 Fuss Länge ausgezogen werden. Sein spec. Gewicht ist 10,474 — 10,542. Es schmilzt bei einer niedrigeren T. als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 1061° nach Daniell's Register-Pyrometer oder bei + 1023° des Luftthermometers. Bei sehr hoher T., wie im Focus des Brennspiegels, geräth es ins Kochen und verflüchtigt sich; wenn es nicht polirt war, wo es gar nicht schmilzt. Wenn flüssiges Silber erstarrt, so bildet es auf der Oberfläche eine kleine Vegetation, wobei durch die Entwicklung des, während des Schmelzens absorbirten Oxygengas, *(Lucas)* bisweilen Silber verspritzt wird (daher das *Spratzen des Silbers)*. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in vierseitigen Pyramiden oder Octaëdern; durch galvanische Elektricität wird es zuweilen in Schuppen oder selbst in Würfeln krystallisirt dargestellt. Das metallische chemisch-reine Silber wurde (als *Argentum limatum)* früher als Arzneimittel angewendet, und wird jetzt zur Bereitung des Höllensteins gebraucht; das Blattsilber wurde zum Versilbern der Pillen benutzt. Die Anwendung des Silbers zu chemischen pharmaceutischen Geräthschaften, zu Kochgeschirren, verschiedenen Luxusgegenständen, zu Münzen u. s. w., ist ohnediess bekannt.

Das reine Silber muss sich in Salpeters. vollständig zu einer wasserhellen; durch Ammoniak nicht blauwerdenden Flüssigkeit auflösen. Die Auflösung darf durch schwefels. Silber nicht gefällt werden, muss mit Salzs. Hornsilber liefern und nach der Fällung eine Flüssigkeit zurücklassen, die weder beim Zusatze von

Digitized by Google

Alkalien einen Niederschlag, noch beim Verdampfen einen Rückstand lässt.

434. Zum O. hat das Silber eine schwache V., und oxydirt sich nur bei seinem Siedepuncte in dem Sauerstoffgas- oder Knallgasgebläse oder durch einen starken elektrischen Schlag oder bei der Entladung einer starken galvanischen Batterie, wobei es mit schönem smaragdgrünen Lichte verbrennt. Durch Salpeters. wird es aber schon bei gewöhnlicher T. oxydirt und aufgelöst, eben so durch rauchende Schwefels. Englische Schwefels. oxydirt es nur in der Hitze und die übrigen Säuren wirken fast gar nicht auf metallisches Silber. Man kennt zwei Oxydationsstufen desselben genau, das *Oxyd* und das *Superoxyd*, eine dritte niedrigere, als das Oxyd, geben zwar Faraday und Zenneck an, sie bedarf aber noch der Bestätigung.

435. Das *Silberoxyd, Argentum oxydatum, Oxydum argenticum*, Ag = 145,1607 — 93,11 Ag + 6,89 O, erhält man durch Fällen einer Auflösung des Silbers in Salpeters. mit reinem kaustischem Kali oder Natron, oder Baryt-Kalkwasser und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags. Es ist ein dunkelbraunes, ins Grüne ziehendes, am Sonnenlicht sich schwärzendes, geschmackloses, in reinem Wasser etwas lösliches Pulver, von 7,143 spec. Gew. Die schwache wässerige Lösung reagirt alkalisch und scheidet aus ihren Verbindungen mit Alkalien einen Theil jener Säuren ab, mit denen es unlösliche Verbindung gibt. Das Silberoxyd ist eine starke Salzbase und bildet mit Säuren die *Silberoxydsalze*, welche ungefärbt oder gelb, in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind. Ihre Lösungen haben einen widerlich metallischen Geschmack, wirken ätzend und giftig, werden durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist aber im Überschuss des Fällungsmittels wieder löslich; fixe reine Alkalien fällen reines grünlichbraunes Silberoxyd, kohlens. Alkalien weisses kohlens. Silberoxyd; Salzs. und Hydrobroms. und salzs. und hydrobroms. Alkalien weisses käsiges Chlor- und Bromsilber; hydriods. Alkalien gelblichweisses, am Lichte sich schwärzendes

Digitized by Google

Jodsilber; Hydrothions. und hydrothions. Alkal. schwarzbraunes Schwefelsilber; phosphors. Alkalien gelbes phosphors. Silberoxyd; Pyrophosphors. und pyrophosphors. Alkalien weisses pyrophosphors. Silberoxyd; arsenichts. Alkalien gelbes arsenichts. Silberoxyd; Arseniks. und arseniks. Alkalien braunrothes arseniks. Silberoxyd; Blaus., blaus. Alkalien, schwefelblaus. und blaus. Eisenoxydulalkalien weisses käsiges blaus.-, schwefelblaus.- und blaus. Eisenoxydul-Silberoxyd; chroms. Alkalien purpurrothes chroms. Silberoxyd; Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Quecksilber, so wie viele andere desoxydirende Substanzen, wie Phosphor, Kohle, Zinnoxydulsalze, Ameisensäure, Theeaufguss, Süssholz, Zucker, Gummi, alle Pflanzenextracte bei Ausschluss des Lichtes, Äther, ätherische Öle, unter Lichteinfluss metallisches Silber. In der Hitze werden sie alle zu Silber reducirt.

Das *Silbersuperoxyd* bildet nach Ritter beim Zerlegen einer schwachen salpeters. Silberoxydlösung durch galvanische Elektricität, am positiven Pol metallisch glänzende eisenschwarze Nadeln oder Tetraëder, welche sehr leicht desoxydirt werden und mit mehreren brennbaren Stoffen verpuffen.

436. Das *salpeters. Silberoxyd, Silbersalpeter, Nitras argenticus, Argentum nitricum oxydatum, Nitrum Argenti* und im geschmolzenen Zustande *Höllenstein, Nitras argenticus fusus, Argentum nitricum fusum, Lapis infernalis, Causticum lunare,* $\dot{Ag}\ddot{\dot{N}} = 212{,}8643 - 86{,}198\ \dot{Ag} + 31{,}802\ddot{\dot{N}}$, wurde im krystallisirten Zustande schon im 8ten Jahrhundert, als Höllenstein aber erst durch Angelus Sila aus Vicenza im 16ten Jahrhundert bekannt. Man erhält es *krystallisirt,* wenn man chemisch reines, fein zertheiltes (laminirtes oder gefälltes) Silber in mässig verdünnter reiner Salpeters. zuletzt mit Hülfe der Wärme bis zur völligen Sättigung auflöst, die gesättigte und filtrirte Auflösung zum Krystallisationspunct verdampft und das Salz durch langsames Erkalten in Krystallen anschiessen lässt; *im geschmolzenen Zustande* erhält man es aber, wenn man die

Digitized by Google

reine Salzlösung zur Trockne abdampfen, die trockene Masse in einem silbernen oder porzellanenen Tiegel in gelinder Hitze so lange schmelzen lässt, bis sie nicht mehr schäumt, sondern ruhig, wie Öl, fliesst, sie dann in die erwärmten, mit wenig Fette bestrichenen Stangenformen ausgiesst; oder nach Liebig durch eine nicht unter 1‴ im Lichten haltende beölte Glasröhre aufsaugt und nach dem Erkalten die Stängelchen herausstosst. Sowol die Krystalle als der Höllenstein müssen im Schatten aufbewahrt werden.

Bei der Höllensteinbereitung hat man sich zu hüten, dass keine verbrennlichen Substanzen, als glühende Kohlen u. s. w. in die fliessende Masse fallen, sonst entsteht eine Explosion; und dass das Schmelzen nicht zu lange und bei nicht zu grosser Hitze unterhalten werde, sonst wird das Salz reducirt.

Das *krystallisirte salpeters. Silberoxyd* stellt wasserhelle gerade rhombische sechsseitige Tafeln dar, welche luftbeständig sind, äusserst widerlich bitter metallisch schmecken, giftig wirken, in gleichen Theilen (leichter in 2 Th.) kaltem Wasser und in Weingeist sich auflösen; in gelinder Hitze leicht schmelzen und beim Erstarren eine weisse strahlig krystallinische Masse bilden, in starker Hitze aber zu Silber reducirt werden. Sowol das krystallisirte als das geschmolzene Salz wird am Lichte schnell schwarz, färbt auch die Haut und andere organische Substanzen unter Einfluss des Lichtes dauerhaft schwarz; verpufft in der Hitze mit brennbaren Körpern und lässt reducirtes Silber zurück. Viele organische Substanzen scheiden das Silber schon bei gewöhnlicher T. metallisch aus. Der *Höllenstein* ist weiss, luftbeständig, hat ein sternförmig strahliges Gefüge, ist in Wasser leicht und vollständig löslich und lässt beim Glühen ein reines Silberkorn zurück.

Ist er grau oder schwarz, so ist er entweder zu lange geschmolzen worden und enthält freies Silberoxyd oder er ist mit Kupferoxyd verunreinigt. Man erkennt diese Verunreinigung durch das Feucht- und Grünwerden an der Luft und durch das Blaufärben

Digitized by Google

des Ätzammoniak. Ist er mit Salpeter verfälscht, so bleibt nach dem Glühen das Kali bei dem Silberkorn zurück; enthält er dieses oder ein anderes Salz, so bildet es auch beim Verdampfen der mit Salzs. vollständig gefällten Lösung einen trockenen Rückstand.

Der krystallisirte Silbersalpeter und der Höllenstein werden als Arzneimittel besonders äusserlich gebraucht. Bei seiner Anwendung hat man alle Körper zu vermeiden, welche die Silbersalze zerlegen. Die wässerige Auflösung wird als Reagens häufig benutzt; sie wird auch zum Schwarzfärben der Haare (schädlich), zum Zeichnen der Leinwand u. s. w. verwendet.

437. Das Silberoxyd verbindet sich mit dem Ammoniak, diese Verbindung ist leicht und unter Explosion zersetzbar, heisst daher auch *Knallsilber* und wurde von *Berthollet* 1788 entdeckt. Man erhält es, wenn man frisch gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Silberoxyd mit überschüssigem kaustischen Ammoniak 12—24 Stunden kalt in Berührung lässt; oder wenn man Chlorsilber, oder ein anderes Silbersalz in kaustischem Ammoniak auflöst und durch überschüssiges Kalihydrat das Knallsilber niederschlägt. Es erzeugt sich auf diese Arten ein schwarzes Pulver, welches man, nach dem Abgiessen der Flüssigkeit, mit Vorsicht in sehr kleine Mengen vertheilt, auf Löschpapier bringt und durch freiwilliges Verdunsten an der Luft trocknet. Die abgegossene Flüssigkeit liefert beim Abdampfen eine krystallinische, ebenfalls beispiellos heftig explodirende und dabei die Gefässe zertrümmernde Verbindung. Wird das Knallsilber im feuchten Zustande mit einem harten Körper gedrückt, so explodirt es schon mit ungemeiner Heftigkeit, im trocknen Zustande ist aber die Berührung mit einer Feder hinreichend, die plötzliche äusserst gefährliche Zersetzung zu bewirken, deren Resultate metallisches Silber, Stickgas und Wasser sind. Das Knallsilber darf daher nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden.

438. *Salpeters. Silberoxydammoniak,* $Ag + 2(\dot{N}H^4) + \dot{N}$, erhält man, wenn salpeters. Silberoxydlösung so lange mit Ätzammoniak versetzt wird, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder aufgelöst ist und die Auflösung krystallisirt wird. Die Lösung der Krystalle dient als Reagens auf arsenichte Säure und zur Bestimmung der Hydrothions. in Mineralwässern. — Den *Silberpurpur* erhält man durch Fällen einer sorgfältig bereiteten salpeters. Zinnoxydullösung mit salpeters. Silberlösung und verdünnter Schwefels. Die Zu-

Digitized by Google

sammensetzung dieses purpurrothen aber leicht und schnell sich entfärbenden Niederschlages ist nicht bekannt. — Das *salpeters. Silberoxydcyanquecksilber* $\dot{Ag}\dddot{N}+2HgCy+4\dot{H}$ erhält man durch Vermischen von gesättigter Cyanquecksilberlösung mit gesättigter salpeters. Silberoxydlösung in kleinen weissen Krystallen.

439. Das *Silber* verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr leicht mit einer geringen Menge *Kohlenstoff*. — Das *kohlens. Silberoxyd* $=\ddot{C}\dot{A}g$, ist ein weisser Niederschlag, der am Lichte sich schwärzt und mit Säuren aufbraust. — Das *Cyansilber* $=AgCy$ oder *blaus. Silberoxy* $=\dot{A}gCy\dot{H}$ ist ein weisser, käsiger, geschmackloser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der in Ammoniak sich auflöst und mit kochender salpeters. Silberlösung eine Auflösung liefert, aus welcher *salpeters. Silberoxyd-Cyansilber* $2AgCy+Ag\dddot{N}$ in salpeterähnlichen Krystallen anschiesst. Das Cyansilber bildet mit andern Metallen *Doppeltcyanmetalle* oder *blaus. Silberoxydsalze*. — Das *cyans. Silberoxyd* $\dot{C}y\dot{A}g$ durch Fällen der salpeters. Silberlösung mit cyans. Kali bereitet, ist ein weisses Pulver, welches in der Hitze nicht verpufft. Das *knalls. Silberoxyd, Howards oder Brugnatelli's Knallsilber*, ebenfalls $\dot{C}y\,\dot{A}g$, durch vorsichtiges Erhitzen einer säuerlichen salpeters. Silberlösung mit Weingeist bereitet, bildet sehr kleine weisse, am Lichte sich schwärzende, in Wasser schwerlösliche, widerlich schmeckende und giftig wirkende Krystalle, die durch den geringsten Druck, Erhitzung, Vitriolöl, Elektricität u. s. w. sehr heftig explodiren. Beide Salze sind also wie ihre Säuren isomere Verbindungen. — Das *Schwefelcyansilber* ist ein weisser käsiger Niederschlag.

440. Das Silber verbindet sich auf trocknem Wege leicht mit dem Phosphor, auf nassem Wege erhält man aber kein *Phosphorsilber*. Dieses ist eine spröde weisse krystalliuische Masse. Das Silber wird in der Glühhitze durch schmelzende Phosphors. angegriffen; das [b]*phosphors. Silberoxyd, Argentum* [b]*phosphoricum*, durch Fällen der salpeters. Silberlösung mit phosphors. Natron erhalten, ist ein *gelbes*, am Lichte sich schwärzendes, in Wasser unlösliches, etwas schwer schmelzbares Pulver von 7,321 spec. Gew., welches in Phosphors. sich auflöst, und aus der Auflösung durch Verdampfen in gelben (mit weissen vermengt) Krystallen anschiesst, dient als Arzneimittel. Das [a]*phosphors. Silberoxyd* wird durch Fällen der Silbersolution mit [a]phosphors. Natron erhalten, ist ein *weisses*, am Lichte sich röthendes, in Wasser unlösliches, leichter schmelzbares Pulver, von 5,306 spec. Gew. Das *Schwefelsilber* $\dot{A}g=155{,}2772-87{,}04\ Ag+12{,}96\ S$ findet sich natürlich als Glanz-

Digitized by Google

erz und zwar theils derb und theils in Würfeln, Octaëdern u. a. Formen, wird durch die Kunst leicht sowol auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten. Es ist eine bleigraue, metallisch glänzende, krystallinische, sehr weiche Masse, oder ein braunschwarzes Pulver oder ein brauner Überzug. (Das Silber läuft nemlich in hydrothiongashaltiger Luft und Wasser sogleich an.) Es ist leichter schmelzbar als Silber, aber schwer zu zersetzen (am besten mit glühendem Eisen). Das Schwefelsilber ist eine starke Schwefelbase. Aus natürlichem sächsischen Schwefelsilber wurden Medaillen geprägt. Das *schwefels. Silberoxyd, Argentum sulfuricum, Sulfas argenticus,* wahrscheinlich $\dot{Ag}\,\dddot{S}$, wird entweder durch Auflösung des Metalls in conc. Schwefels. mit Hülfe der Wärme, oder des Silberoxyds in verdünnter Schwefels. und Krystallisation der Lösung, oder durch Fällen der conc. salpeters. Silberlösung mit conc. schwefels. Natronlösung und Auswaschen des Niederschlags mit wenig kaltem Wasser bereitet. Es krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln oder bildet ein weisses krystallinisches Pulver, schwärzt sich am Lichte, ist in 88 Th. heissem Wasser löslich, fällt aber beim Erkalten der Lösung grösstentheils in Krystallen wieder heraus. Dient als Reagens.

439. Das *Jodsilber, Argentum jodatum,* $\dot{Ag}\,\dot{J}$, kommt in der Natur vor und wird durch die Kunst sowol auf trockenem als auf nassem Wege bereitet. Das aus einer Silbersolution mit Hydriods. gefällte ist ein gelblichweisser, käsiger, am Lichte sich schnell braunfärbender, in der Rothglühhitze schmelzbarer, in Wasser und wässrigem Ammoniak unlöslicher Niederschlag von 5,611 spec. Gew., der 2500 Th. Ätzammoniak von 0,96 spec. Gew. zur Auflösung bedarf. Wird überjods. Natron, welches sich beim Durchleiten von Chlorgas durch eine Lösung von jods. Natron und kaustischem Natron bildet und abscheidet, in Salpeters. aufgelöst, die Auflösung mit salpeters. Silberlösung gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salpeters. aufgelöst und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet; so schiesst *neutrales überjods. Silberoxyd* $= \dddot{J}\,\dot{Ag}$ in pomeranzengelben Krystallen an, welche in Wasser in sich lösende *Säure* und in niederfallendes *basisches überjods. Silberoxyd* zerfallen und durch Verdunsten der filtrirten Lösung krystallisirte *Ueberjods.*, $\dddot{J} = 69{,}292\ J + 30{,}708\ O$, liefern, die an der Luft und in Wasser unverändert bleibt, durch Salzs. unter Chlorentwicklung in Jods. verwandelt und durch höhere T. in Jod und O. zersetzt wird. Sie wurde in den genannten Verbindungen von Magnus und Ammermüller entdeckt.

440. Das *Chlorsilber, Hornsilber, Argentum chloratum,* Ag Cl

Digitized by Google

= 179,4257 — 75,329 Ag + 24,671 Cl, findet sich natürlich als Hornerz in Octaëdern krystallisirt und bildet sich immer, wenn Chlor mit Silber, Silberoxyd, Silbersuperoxyd oder einem Silberoxydsalz; oder wenn Salzs. oder salzs. Salze mit Silberoxyd oder einem Silberoxydsalze zusammentreffen. Das durch die Kunst auf nassem Wege bereitete Chlorsilber erscheint in weissen käsigen Flocken, welche am Lichte zuerst violett, dann grau und schwarz werden, geschmacklos, in Wasser unlöslich sind, in der Hitze leicht schmelzen und zu einer hornartig durchscheinenden Masse erstarren. Das Chlorsilber wird auch durch salzsaures Eisenoxyd, salzsaures Kupferoxyd und andere salzsaure Metalloxyde schwarz. (Die Zusammensetzung und die Natur dieses schwarzen Chlorsilbers ist noch nicht genau bekannt.) Das Chlorsilber wird in Berührung mit Wasser durch mehrere Metalle und in der Hitze durch fixe Alkalien, Harze u. dgl. zersetzt und zu Silber reducirt. In conc. Salzs. und in Ammoniak, selbst in verdünntem, ist es leicht und vollständig auflöslich, schwerer wird es von conc. kochender Kochsalzlösung aufgelöst. Aus der Auflösung in Salzs. wird es durch Verdünnung mit Wasser in Flocken, durch Abdampfen in Octaëdern wieder niedergeschlagen. Die Auflösung in Ammoniak liefert durch freiwilliges Verdunsten ziemlich grosse Rhomboëder, welche sich am Lichte schwärzen, eine feste Verbindung von *Chlorsilber-Ammoniak* darstellen und durch Wasser wieder zerlegt werden. Das trockene Chlorsilber scheint auch durch Absorption des Ammoniaks in der Kälte dieses Doppelsalz zu bilden. Die Auflösung wird unter dem Namen *Liquor Argenti ammoniato-muriatici* als innerliches Arzneimittel gebraucht; das trockene Salz dient zur Darstellung des tropfbar flüssigen Ammoniaks. Die Auflösung in heisser Kochsalzlauge setzt beim Erkalten eine Verbindung von *Chlornatrium* mit *Chlorsilber* in Kochsalz ähnlichen Krystallen ab. Dieses Doppelsalz entsteht auch durch Auflösen von metallischem Silber in Kochsalz. Das Chlorsilber dient zur Darstellung von chemisch reinem Silber und zur Versilberung von Messing und andern das Chlorsilber zerlegenden Metallen.

441. Das *Bromsilber*, = Ag Br, wird gewöhnlich als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten, welcher durch Trocknen in ein gelbliches Pulver verwandelt und am Lichte schwarz wird. Es ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen hornartigen Masse. In conc. Hydrobroms. und Salzs. ist es auflöslich und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in Octaëdern wieder heraus. Das conc. Ammoniak löst es ebenfalls auf, das verdünnte aber nicht Es wird auf eine dem Chlorsilber analoge Weise durch Metalle, Metalloxyde und brennbare Körper zersetzt und das Silber reducirt.

Digitized by Google

Das *Silber* legirt sich mit den meisten Metallen; die *Legirungen* desselben mit den leichten Metallen sind aber noch ganz unbekannt. Das *Arsensilber* kommt in der Natur vor und wird leicht dargestellt, aber sehr schwer (selbst im strengsten Feuer nicht) gänzlich wieder getrennt. Das *arsenichts. Silberoxyd*, durch Fällen einer Silbersolution mit arsenichts. Alkalien erhalten, ist ein gelbes, in Wasser unlösliches, aber in Essigs. und Ammoniak lösliches Pulver. Das *arseniks. Silberoxyd* bildet einen braunen Niederschlag. Das *Tellursilber* kommt in der Natur mit einer geringen Menge Schwefeltellur verbunden vor. Auch das Antimon bildet mit dem Silber eine natürlich vorkommende Legirung. Das *Antimonsilber* ist eine spröde Metallmasse, aus welcher durch Schmelzen an der Luft das Antimon, als Oxyd, ausgetrieben werden kann. Das *Zinn* benimmt selbst in geringer Menge dem *Silber* seine Geschmeidigkeit, und ist schwer wieder davon zu trennen; *Blei* hingegen gibt damit eine geschmeidige und leicht zersetzbare Legirung. *Silber* und *Eisen* schmelzen leicht zusammen, das Gemische rostet leichter als Eisen und kann nicht durch Blei, aber durch Behandlung mit Borax und Salpeter oder durch vorläufiges Zusammenschmelzen mit Schwefelblei getrennt werden. Eine geringe Menge *Silber* dem *Stahl* beigemischt, gibt diesem vorzügliche Härte und Elasticität. *Silber* und *Kupfer* schmelzen leicht und in jedem Verhältnisse zusammen. Das Gemische ist härter (daher dauerhafter) und klingender als Silber und fast eben so geschmeidig wie dieses. Der Silbergehalt dieser Legirung wird durch den Ausdruck *Löthigkeit* bezeichnet und die beigefügte Zahl gibt die Menge des reinen Silbers in einer *Mark* = 16 Loth oder 288 Grän an; 16löthiges Silber ist also feines Silber, 15löthiges enthält 1, 14löthiges 2, 13löthiges 3 Loth u. s. w. Kupfer in 16 Loth der Legirung. Das *Wiener Probesilber*, dessen Silbergehalt durch einen ämtlichen Stempel controllirt wird, ist entweder 13löthig oder 15löthig. Die Löthigkeit einer Münze heisst das *Korn*, ihr Gewicht das *Schrot*. Das Korn der Zehnkreuzerstücke ist 8 Loth, das der Zwanzigkreuzerstücke 9 Loth 8 Grän, das der Thalerstücke 13 Loth 6 Gr., das der lombardisch-venetianischen Scudistücke, so wie der Lira- und Halblirastücke 14 Loth 7,2 Gr.; das der Viertellirastücke 9 Loth 10,8 Gr. u. s. w. Nach dem Conventions-Münzfusse wird die Wiener feine Mark Silber zu 24 Gulden, die Kölnische Mark zu 20 Gulden ausgeprägt, ohne das zulegirte Kupfer in Rechnung zu bringen. Das *Probiren* oder die Ausmittlung des Silbergehaltes einer Legirung mit Kupfer geschieht entweder mit dem Probirstein und den Streichnadeln oder durch das *Abtreiben* des Kupfers mit Blei *auf der Capelle* oder in neuester Zeit nach Gay-Lussac viel genauer *auf nassem Wege*, indem man eine gewogene Menge der zu prüfenden Legi-

Digitized by Google

rung in reiner Salpeters. auflöst und genau beobachtet, wie viel von einer Kochsalzlösung, deren Salzgehalt bekannt ist, zur genauen und vollständigen Ausfällung des Silbers, als unlösliches Chlorsilber, erfordert wird. Der Silbergehalt wird hiebei am besten nach dem Mass der verbrauchten Kochsalzlösung bestimmt. Gay-Lussac bereitet sich aus gewöhnlichem Kochsalz eine *Normallösung*, d. h. eine Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dass 100 Gramm oder 100 Cub. Centimeter davon gerade 1 Gramm Silber zu fällen im Stande sind. Wird diese mit ihrem 9fachen Gewicht oder Volumen Wassers verdünnt, so erhält man seine *Decimallösung*, welche zur Beendigung der Fällung benutzt wird. Um den Einfluss der T. auf das Mass der Lösung zu bestimmen, hat Gay-Lussac ebenfalls Tabellen berechnet und bekannt gemacht, welche die Volumveränderung über und unter der Normaltemperatur, die + 15 ist, angeben. Auch hat derselbe zu diesen Proben eigene, sehr bequeme Massgefässe verfertigen lassen. Das Silber wird aber von Kupfer auch durch die *Saigerung*, durch *Auflösen in Salpeters.* und *Fällen mit Kupfer* oder *durch Auflösen in Schwefels.* und *Fällen mit Kupfer* u. s. w. *geschieden*. Die Münzen und Silbergeräthschaften werden im Kleinen durch Waschen mit kaustischem Ammoniak, im Grossen durch das *Weisssieden*, d. h. durch Kochen in einer Weinstein- und Kochsalzlösung, oder in verdünnter Schwefels. oberflächlich vom Kupfer geschieden, um sie weisser und feiner aussehen zu machen. Mit dem *Quecksilber* verquickt sich das *Silber* sehr leicht und dieses *Amalgam* kommt in der Natur in Octaëdern krystallisirt vor.

Gold, *Aurum*, Au = 124,3013.

442. Das *Gold, der König der Metalle, Sol,* war sehr wahrscheinlich eines der ersten den Menschen bekannt gewordenen Metalle, indem es beinahe blos gediegen in fast allen Ländern bereits gefunden worden ist. In der grössten Menge kommt es in den dem Äquator nahe liegenden Theilen Amerika's, Asia's, in dem Sande mehrerer Flüsse Afrika's und in den Gegenden des Urals vor, welche nebst Ungarn und Siebenbürgen die wichtigsten Goldgruben Europa's aufzuweisen haben.

Aus seinen Erzen, welche oft Silber, Kupfer, Blei beigemischt enthalten, wird das Gold, nachdem sie durch Pochen, Schlemmen von der Gangart gereiniget sind, mit flussbefördernden Mit-

Digitized by Google

teln, Borax u. s. w. ausgeschmolzen, oder jene werden mit Blei eingeschmolzen, am gewöhnlichsten aber mit Quecksilber amalgamirt, das Amalgam durch Auspressen in dünnem Leder vom überschüssigen Quecksilber befreit und das übrige Quecksilber abdestillirt, wobei das Gold, gewöhnlich mit etwas Silber verbunden, zurückbleibt. Die *Reinigung* des Goldes vom Silber wird entweder auf trockenem oder auf nassem Wege vorgenommen; indem man die Legirung mit Schwefel oder Schwefelantimon schmilzt und das im letzteren Falle entstandene Antimongold durch Glühen an der Luft von dem Antimon trennt; oder indem man dem silber- und kupferhaltigen Gold noch so viel Silber zusetzt, dass in dem Gemische 3 Th. Silber gegen 1 Th. Gold vorhanden sind, dann dasselbe laminirt und zuerst mit schwacher reiner Salpeters., später mit stärkerer erhitzt, bis alles Silber und Kupfer aufgelöst ist; das Gold bleibt rein zurück; oder indem man das legirte Gold in Königswasser so lange erhitzt, bis alles Metall verschwunden, das Gold und Kupfer aufgelöst und das Silber in Chlorsilber verwandelt ist, worauf man die abgegossene, möglichst salpetersäurefreie mit Salzs. gesäuerte Goldauflösung mit schwefels. Eisenoxydullösung niederschlägt. Das gefällte matte, braune oder gelbe metallische, Gold kann auf einem (nöthigen Falls auf einem gewogenen) Filtrum gesammelt, getrocknet und gewogen werden, wird aber gewöhnlich nach dem Abgiessen der Flüssigkeit mit etwas Salzs. digerirt, dann ausgewaschen und mit etwas Borax und Salpeter im Tiegel zu einer Masse zusammengeschmolzen. Die Reinigung auf nassem Wege mit Scheidewasser, heisst die *Scheidung durch die Quart* oder *die Quartirung*, indem die vollständige Trennung nur in jenem Verhältnisse des Silbers zum Golde (3 : 1) möglich ist.

443. Das *Gold* hat eine hochgelbe Farbe, starken Glanz, den es weder in der Luft noch im Feuer verändert; ist rein, beinahe so weich wie Blei, hat wenig Elasticität und Klang, aber die grösste Geschmeidigkeit unter allen Metallen; es lässt sich zu den allerdünnsten Blättchen schlagen, die mit grüner Farbe durchscheinend sind *(Blattgold, Aurum foliatum,* — 1 Gran liefert eine Platte von $^1/_{1000}$ Linien Dicke und von 57 Quadratzoll) und zu den feinsten Fäden ziehen (1 Gran kann zu einem 500 Fuss langen Draht ausgezogen werden). Es wird aber beim Schmieden hart und das legirte Gold bekommt sogar Risse, wenn es dabei nicht von Zeit zu Zeit geglüht wird. Das Gold schmilzt bei +1144° nach Daniell's Register-

Digitized by Google

Pyrometer oder bei + 1097° des Lufthermometers und leuchtet dabei mit einer meergrünen Farbe, die aber beim Erkalten, wobei das Gold nicht selten in 4seitigen Pyramiden oder Octaëdern, Würfeln u. s. w. krystallisirt, wieder in Gelb übergeht. Das Gold ist nur im Focus des Brennspiegels etwas flüchtig. Sein spec. Gew. ist 19,4 bis 19,65. Das metallische Gold wurde früher als *Aurum limatum* gebraucht und wird gegenwärtig als *gefälltes Gold*, *Aurum pulveratum*, äusserlich und innerlich angewendet. Blattgold wurde zum Vergolden der Pillen benutzt. Die Verwendung des Goldes zu Münzen, zu Geräthschaften und Luxusgegenständen ist ohnediess bekannt.

444. Das Gold hat von allen Metallen die schwächste V. zum O. und wird für sich bei keiner T., weder im Sauerstoffgas- und Knallgas-Gebläse noch durch elektrische Schläge in der Luft oxydirt. Die dadurch bewirkte feine mechanische Zertheilung wandelt es nur in purpurfarbenes metallisches Gold um. Man kennt aber doch zwei Oxydationsstufen des Goldes, das Oxydul und das Oxyd.

Das *Goldoxydul*, Au = 258,6026, erhält man durch Übergiessen von Goldchlorür mit einer kalten kaustischen Kalilauge, als ein grünes Pulver, welches beim Verweilen in der Lauge in kurzer Zeit in Metall und Oxyd zerfällt.

— Das *Goldoxyd*, *Aurum oxydatum*, *Oxydum auricum*, Äu = 278,6026 — 89,23 Au + 10,77 O, bildet sich beim Auflösen des Goldes in wässerigem Chlor oder in Königswasser. Man erhält es am besten nach Pelletier durch Auflösen von Goldchlorid in Wasser und durch Fällen der völlig neutralen Goldauflösung mit im Überschusse zugesetzter gebrannter reiner Bittererde; der Niederschlag wird sorgfältig so lange mit Wasser ausgewaschen, als das Aussüsswasser durch Salzs. noch gelb gefärbt wird; worauf er mit Salpeters. digerirt (welche die zugleich gefällte Bittererde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, den grössten Theil des letztern aber zurücklässt und zwar als röthlichgelbes Hydrat, wenn die Säure verdünnt war,

Digitized by Google

als wasserfreies schwarzes oder dunkelbraunes Oxyd, wenn sie concentrirt war) dann mit Wasser ausgewaschen und im Schatten an der Luft getrocknet wird. Man kann die Goldauflösung auch mit Zinkoxyd fällen. Löst man 1 Th. reines einfach Chlorgold in 12 Th. Wasser, versetzt man die Lösung mit einer aus 1 Th. Ätzkali, mit 2 Th. Wasser bereiteten Lauge, und erwärmt sodann die rubinrothe Flüssigkeit bis auf 75° so lange, bis sich Nichts mehr fällt, wird der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag in reiner Salpeters. von 1,4 spec. Gew. aufgelöst, die Auflösung mit dest. Wasser verdünnt, und das niederfallende Goldoxyd gut ausgewaschen; so erhält man ebenfalls reines Oxyd. Will man die neutrale Goldauflösung mit weniger Alkali fällen, als zur Sättigung der Salzs. erforderlich ist, so muss man den nach kurzer Zeit erhaltenen hellgelben Goldchlorid haltenden Niederschlag mit kochendheissem Wasser auswaschen und dann zur Entfernung des mit dem Goldoxyd verbundenen Alkali, mit verdünnter Salpeters. und endlich mit Wasser wie oben behandeln. Das *reine Goldoxyd* ist ein bräunlich schwarzes, das trockene *Goldoxydhydrat* ein kastanienbraunes Pulver, welches aber bei 100° schon sein Wasser verliert, schwarz und etwas reducirt wird. Das Goldoxyd wird sehr leicht zersetzt; schon durch langes Aufbewahren selbst im Dunkeln, schneller aber im Tageslichte oder im Sonnenlichte überzieht es sich mit einem glänzenden Goldhäutchen und Hydrobroms. und Selens. wird noch unter der Glühhitze vollständig reducirt. Es hat sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase und ist nur in Salzs. und zwar in letzterer als selenigs. Goldoxyd löslich. Die Auflösung des Goldoxydes in conc. Salpeters. und Schwefels. wird schon durch Verdünnung mit Wasser wieder zerlegt und ist mithin keine Salzlösung Die wenigen *Goldoxydsalze*, welche man kennt, sind gelb, schmecken widerlich, herb, metallisch und wirken giftig. Ihre Lösungen werden durch Hydrothions. dunkelbraun, durch Alkalien mit Hülfe der Wärme gelb oder braun, durch mehrere Metalle, Metalloxyde, Metallsalze und organische

Digitized by Google

Substanzen metallisch gefällt. In der Hitze werden sie vollständig reducirt. Dagegen hat das Goldoxyd die Eigenschaft, sich mit Salzbasen, zu beinahe farblosen, in Wasser mit gelber Farbe löslichen Salzen, zu *golds. Salzen*, zu verbinden, welche von allen Säuren, ausser der Salzs. zersetzt werden und Goldoxyd fallen lassen, aber weiter noch beinahe gar nicht bekannt sind. Das Goldoxyd färbt Glasflüsse rubinroth. Das Goldoxyd wird in neuerer Zeit als Arzneimittel, mit Stärkmehl u. s. w. vermengt, innerlich angewendet.

445. Das *golds. Ammoniak, Goldoxydammoniak, Goldammonium, Knallgold, Auras ammonicus, Aurum ammoniatum, Ammoniuretum Auri, Aurum fulminans s. tonitruans, s. diaphoreticum,* $= \dot{A}u + 2\dot{N}\dot{H}^3$, nach Dumas aber $= \dot{A}u\dot{N} + \dot{N}\dot{H}^3 + 3\dot{H}$, war schon im 15ten Jahrhundert bekannt und wird erhalten, wenn man eine möglichst neutrale, mit 10—12 Th. Wasser verdünnte Goldauflösung so lange mit verdünntem reinen wässerigen Ammoniak versetzt, als noch etwas gefällt wird, worauf man noch eine geringe Menge hinzufügt und den Niederschlag einige Zeit im überschüssigen Ammoniak digeriren lässt. Er wird sodann mit siedend heissem Wasser so lange ausgewaschen, als das Aussüsswasser durch Silbersolution noch getrübt wird und darauf vorsichtig an der Luft getrocknet. Man fällt aber auch eine salmiakhaltige Goldauflösung mit Kali und verfährt übrigens wie oben, oder man digerirt frisch gefälltes Goldoxyd mit Ätzammoniak, um Knallgold zu bekommen. Das *Knallgold* ist ein gelbbraunes, ins Purpurrothe ziehendes, oder dunkel olivengrünes, ins Graue ziehendes Pulver, welches in Wasser in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich ist und durch die geringste Veranlassung, durch Druck, Stoss, Reibung, schnelle Erhitzung u. dgl. m., äusserst heftig explodirt. Es ist daher sehr behutsam zu trocknen und soll, nur lose in Papier eingewickelt, an einem sicheren Orte aufbewahrt werden. *Ein anderes* dunkelgelbes, nicht so leicht und heftig detonirendes *Knallgold* erhält man, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Menge Ammoniak gefällt wird, als zur Übersättigung nothwendig ist; es *ist* eigentlich *eine Verbindung von goldsaurem Ammoniak und Chlorgold.* Bei der Detonation entwickelt sich Stick-, Ammoniak- und Wassergas und reines Gold bleibt zurück, das Chlorgold haltige Knallgold entwickelt noch überdiess Salzs. — Das Knallgold wird sehr behutsam mit Stärkmehl vermengt in neuester Zeit als Arzneimittel gebraucht. — Durch Digestion des Knallgoldes mit verdünn-

Digitized by Google

ter Salze. und späteres Eintragen von Eisen, Zink oder Quecksilber, kann es zu Gold reducirt werden.

446. Ob sich das *Gold mit* dem *Kohlenstoff* verbindet, ist unbekannt. Black fand, dass Gold zwischen Kohlen eine Zeit lang cementirt, die schöne gelbe Farbe oberflächlich erhielt, die man in Venedig den Zechinen gibt. Das *Cyangold* oder *blaus. Goldoxyd* wird durch Fällen verdünnter Goldauflösung mit blaus. Alkali, als ein blassgelber, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak löslicher Niederschlag erhalten. Das Cyangold oder blaus. Goldoxyd bildet mit andern Cyanmetallen und blaus. Salzen *Doppelcyanmetalle* oder *blaus. Goldoxydsalze.* Das *Schwefelcyangold* wird aus der verdünnten Goldauflösung durch schwefelblaus. Alkalien in fleischfarbenen Flocken gefällt.

447. Mit dem Phosphor verbindet sich das Gold leicht zu blassem, beinahe weissem, leichter als Gold schmelzendem *Phosphorgold,* welches durch Glühen an der Luft zersetzt wird, indem der Phosphor verbrennt. Durch Zerlegung der Goldauflösung mit Phosphorwasserstoff erhält man nach Oberkampf eine schwarze gleichförmige, nicht metallische, an der Luft unveränderliche, auf glühenden Kohlen in verbrennenden Phosphor und zurückbleibendes Gold zerlegbare Masse.

448. Die V. des Goldes zum Schwefel ist nicht gross, ihre unmittelbare Vereinigung gelingt nicht; man kennt aber doch zwei Schwefelungsstufen des Goldes. Das *Goldsulfuret,* $\dot{A}u = 92{,}51\ Au + 7{,}29\ S$, bildet beim Zersetzen einer kochenden Goldauflösung mit Schwefelwasserstoffgas einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, welcher beim Erhitzen in Schwefel und Gold zerfällt. Das *Goldsulfid,* $\ddot{A} = 80{,}47\ Au + 19{,}53\ S$, bildet sich beim Zerlegen einer kalten verdünnten Goldauflösung durch Hydrothiongas oder beim Schmelzen von fünffach Schwefelkalium mit überschüssigem Gold, worauf das gebildete Kalium-Sulfurat in Wasser gelöst und das Goldsulfid daraus durch eine Säure gefällt werden kann. Es erscheint als eine flockige, dunkelgelbe Masse, welche bei geringer Erhitzung in Gold und Schwefel zerfällt. Diese Verbindung verhält sich zu andern Sulfiden wie eine Schwefelbase, zu den basischen Sulfureten aber wie ein Sulfid.

449. Das *Goldjodür, Dritteljodgold,* Au J, ist ein citronengelbes, glänzendes, krystallinisches, in kaltem Wasser unlösliches, in heissem nur wenig lösliches Pulver, welches bei 150° C sein Jod fahren lässt, und entweder durch Behandlung des Goldoxyds mit Hydriods. oder durch Fällen der Goldauflösung mit hydriods. Kali gewonnen wird.

Digitized by Google

450. Mit dem Chlor verbindet sich das Gold sehr gerne, es läuft im Chlorgas schon bei gewöhnlicher T. an. Erhitzt man Goldblättchen in Chlorgas, so bildet sich *Chlorgold*, bringt man Gold in tropfbarflüssiges Chlor, so löst es sich ohne Gasentwicklung zu Chlorgold auf, in Chlor- und in Königswasser wird es oxydirt und als salzs. Goldoxyd aufgelöst. Man kennt aber zwei Verbindungsstufen, das *Goldchlorür* oder *salzs. Goldoxydul* und das *Goldchlorid* oder *salzs. Goldoxyd* und letzteres im sauren und neutralen Zustande. Das *saure salzs. Goldoxyd*, das *saure Goldchlorid*, *Murias Auri acidus*, *Aurum muriaticum oxydatum acidum*, *Chloretum Auri acidum*, war als Auflösung des Goldes in Königswasser als *Aurum potabile* schon im 8ten Jahrhundert bekannt und die Goldtincturen wurden allein oder mit Ätzsublimat bis zum Ende des 17ten Jahrhunderts ziemlich häufig als Arzneimittel gebraucht, später aber ganz vergessen; bis in neuerer Zeit (1810) der französische Arzt Chrestien das salzs. Goldoxyd wieder als ein vorzügliches Heilmittel empfahl. Man erhält die *saure salzs. Goldauflösung*, wenn man laminirtes und zerschnittenes Gold nach und nach in Königswasser einträgt, bis sich zuletzt beim Kochen der Flüssigkeit nichts mehr auflöst. War es Ducatengold, so scheidet sich das Silber als Chlorsilber, während der Auflösung des Goldes, aus und wird leicht davon getrennt. Man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die *Goldauflösung*, *Goldsolution*. Wird diese fast bis zur Trockne verdampft, das trockene Salz in wenig Wasser aufgelöst und bis fast zur Syrupsdicke langsam verdunstet, so schiesst beim Erkalten das saure salzs. Goldoxyd in Krystallen an, wird sie aber weiter bei gelindester Wärme bis zur Trockne abgedampft, so erhält man das gebräuchliche saure salzs. Goldoxyd oder saure Goldchlorid, welches in verschlossenen Gefässen verwahrt werden muss. — Das *saure salzs. Goldoxyd* oder *saure Goldchlorid* krystallisirt in hellgelben vierseitigen Säulen und abgestumpften Octaëdern, oder stellt eine hellgelbe, trockene Masse dar, schmeckt widerlich scharf metallisch, wirkt ätzend, zerfliesst an feuchter Luft, ist

Digitized by Google

in Wasser sehr leicht löslich (die Lösung ist dunkelgelb), löst sich auch in Weingeist und Äther auf. Es färbt die feuchte Haut dunkel purpurroth und wird durch das Licht, durch viele desoxydirende Körper, wie Phosphor, viele Metalle, Metallsalze, wie schwefels. Eisenoxydul, Zinnoxydul-Quecksilberoxydulsalze, sehr viele organische Substanzen, wie Zucker, Gummi, Kleesäure, Gallustinctur u. s. w. reducirt. Das saure salzs. Goldoxyd oder saure Goldchlorid wird unter dem Namen *Aurum muriaticum* als Arzneimittel angewendet. Die Goldauflösung dient als Reagens auf Eisenoxydulsalze, indem diese das Gold in fein zertheiltem Zustande als einen bei durchfallendem Lichte die Flüssigkeit *blau-*, bei auffallendem aber *braun* färbenden Niederschlag fällen, als Reagens auf Zinnoxydulsalze, mit welchen sie einen purpurfarbenen oder violetten Niederschlag, *Cassius-Purpur*, hervorbringt, und als Reagens auf Quecksilberoxydulsalze, mit welchen sie einen dunkelbraunen oder rothbraunen Niederschlag bildet.

Das *einfach Chlorgold*, das *Goldchlorid* oder *neutrale Goldchlorid*, $\dot{A}u\,\dot{C}l^3 = 381{,}3976 - 65{,}182\ Au + 34{,}818\ Cl$, erhält man, wenn man krystallisirtes saures salzs. Goldoxyd bei gelinder Hitze schmilzt. Es erscheint unter Entwicklung von Wasser und Salzs. als eine dunkel rubinrothe, krystallinische Masse, welche in Wasser mit rothbrauner Farbe zu *neutralem salzs. Goldoxyd* oder *wässerigem neutralen Goldchlorid* sich auflöst und zur Bereitung des Goldoxydes dient. — Das *Goldchlorür*, *Drittel Chlorgold*, $\dot{A}u\,\dot{C}l = 84{,}886\ Au + 15{,}114\ Cl$, wird durch Erhitzen des Goldchlorides unter Chlorgasentwicklung, als eine glänzende strohgelbe Masse oder als citronengelbe Blättchen erhalten, die in Wasser unlöslich sind, aber darin nach kurzer Zeit in lösliches Chlorgold und Gold zerfallen und in starker Hitze unter Entwicklung von Chlor mit etwas Chlorgold zu metallischem Gold reducirt werden.

451. Das *Chlorgoldkalium*, *chlorgoldsaure Kaliumchlorid*, *salzs. Goldoxydkali*, $K\dot{C}l + Au\dot{C}l^3 + 5\dot{H}$, wurde von Javal zuerst dargestellt und krystallisirt in pomeranzengelben Säulen und Tafeln, welche an der Luft schnell verwittern.

452. Das *salzs. Goldoxydnatron*, *Chlorgoldnatrium*, *Chlorgolds.*, *Natriumchlorid*, *Aurum muriaticum natronatum*, *Chlo-*

Digitized by Google

retum Auri et Natrii, Aurochloras chloro-natricus, Gozzi's Goldsalz, $NaCl + AuCl^3 + 4\dot{H} = 499{,}7441 - 14{,}68\ NaCl + 76{,}32\ AuCl^3 + 9{,}00\dot{H}$, erhält man nach Gozzy, indem man zu einer 36 Th. Gold haltenden Goldauflösung 60 Th. Kochsalz zusetzt und alles zur Trockne verdampft, besser und gleichförmiger aber nach Figuier, indem man 64 Th. Gold in Königswasser auflöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, das trockene saure salzs. Goldoxyd mit 16 Th. verprasseltem Kochsalz versetzt, das Gemenge in Wasser auflöst und die Auflösung durch Abdampfen krystallisirt. Das salzs. Goldoxydnatron schiesst sodann in orangegelben, quadratischen Säulen und Tafeln an, die luftbeständig sind, während Gozzy's Goldsalz Feuchtigkeit anzieht. In der Hitze wird es zersetzt, Gold und Kochsalz bleiben zurück. In Wasser ist es leicht löslich. Es wird in der neueren Zeit als Arzneimittel gebraucht.

Das Gold löst sich in Brom auf, das *saure Bromgold* ist gelb und löst sich in Wasser zu einer dunkelzinnoberrothen Flüssigkeit auf, aus der beim Abdampfen ähnlich gefärbte Krystalle anschiessen, welche durch Hitze zu Gold reducirt werden.

452. Die *Legirungen* des Goldes *mit* den *leichten Metallen* sind noch *nicht* untersucht. Zu den Alkalien hat das Goldoxyd grosse V.; es entzieht sie zum Theil starken Säuren. Kochsalz, Digestivsalz in Wasser gelöst, werden durch Digeriren mit Goldoxyd gelb gefärbt und die Lösungen reagiren alkalisch. Die *golds. Natron- und Kalilösung* ist sehr blassgelb und wird durch Salpeters. zersetzt.

Die *alkalischen Erden* verhalten sich analog den Alkalien. Wird eine Goldauflösung mit Bittererde, mit Baryterde u. s. f. übersättiget, so erhält man einen Niederschlag von *saurer golds. Bittererde, Baryterde* u. s. w. und die Auflösung enthält neben salzs. Bittererde Baryterde, zugleich *golds. Bittererde* und *Baryterde*. Das *Gold legirt sich mit* den meisten *schweren Metallen*. Das *Arsen* benimmt dem *Golde* seine Geschmeidigkeit. Mit dem Tellur kommt das Gold in der Natur verbunden vor, das *Goldtellurid* verbindet sich mit basischen Tellurmetallen (mit den *Tellureten)* zu *Tellurauraten*. Das *Antimon* schmilzt leicht mit dem *Golde* zusammen und gibt eine spröde Legirung, die durch Glühen an der Luft zerlegt wird. Das *Zinn* hat eine sehr starke V. zum *Golde*. Die Legirung ist weiss oder blassgelb und spröde. Der *Goldpurpur, Mine-*

Digitized by Google

ralpurpur, Cassius-Purpur, Purpura Auri, Purpura mineralis Cassii, nach der Verschiedenheit des angewendeten Zinnsalzes vielleicht $Au + 6\dot{S}n + 6\dot{H}$, oder bei Anwendung von oxydfreiem salzs. Zinnoxydul, $Au + 3\dot{S}n + 3\dot{H}$ und nach Berzelius auch $Au\dot{S}n$ im wasserfreiem Zustande wird am sichersten nach Fuchs erhalten, wenn man Zinnchlorür in Wasser auflöst und das Zinnoxyd aus der Auflösung durch Kochen mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Eisenoxydhydrat vollständig niederschlägt; das gefällte ausgewaschene Zinnoxyd (Sesquioxydul $\dot{S}n$) dann in Salzs. auflöst und die Auflösung in eine höchst verdünnte, salpetersäurefreie Goldchloridlösung tropft. Die ersten Tropfen müssen einen dunklen Niederschlag hervorbringen, der aber durch Umrühren verschwindet und die Flüssigkeit rosenroth oder purpurroth färbt, geschieht dieses nicht, so muss die Goldauflösung stärker verdünnt werden, worauf die Zinnauflösung so lange tropfenweise zugesetzt wird, als noch Gold auszufällen ist. Die klare, tief purpurrothe Flüssigkeit setzt ungefähr in 24 Stunden den Goldpurpur in dunkelbraunen, purpurroth durchscheinenden Flocken ab und wird wasserhell. Der ausgewaschene Goldpurpur wird beim Trocknen etwas heller und gibt gerieben ein schmutzig bläuliches Pulver, welches zum Glühen erhitzt, etwas Wasser, aber kein O. liefert und sein Ansehen nicht verändert. Der feuchte Niederschlag ist in Ammoniak zu einer sehr schön purpurrothen Flüssigkeit vollständig löslich, welche aber nach mehreren Wochen den Purpur wieder absetzt oder beim Erhitzen bis $+60$ oder $+80°$ in einem verschlossenen Gefässe in 27 Stunden fallen lässt. Mit flüssigem Glase vermischt er sich ebenfalls und liefert bei geringerer Menge ein schönes rubinrothes Glas. Das Quecksilber zieht kein Gold aus diesem Purpur aus, aber kochende Salzs. entzieht dem feuchten Purpur Zinnoxyd und lässt metallisches Gold zurück, und aus geglühetem Purpur zieht Königswasser das Gold aus und lässt das geglühte unlösliche Zinnoxyd zurück. — Werden aber die Lösungen des Zinnes und Goldes concentrirt zusammengetropft, so wird metallisches Gold und Zinn in Verbindung als ein dunkelbraunes, nach dem Auswaschen schwarzes und beim Reiben metallisches und blassgelbes Pulver erhalten, das beim Schmelzen eine weisse Legirung gibt; und wird zu einer wie oben zubereiteten, sehr verdünnten Goldauflösung oxydfreies salzs. Zinnoxydul getropft, so erhält man einen nicht so schön rothen, sondern dunkelbräunlichen, nach dem Trocknen schwarzen oder schwarzbraunen Purpur, der beim Glühen Wasser ohne O. liefert, und ziegelroth, wie ein inniges Gemenge von fein zertheiltem Gold mit Zinnoxyd wird, und der im feuchten Zustande in Ammoniak zu einer bräunlichrothen Flüssigkeit sich auflöst. Die Angaben seiner Zusammensetzung sind eben

Digitized by Google

so verschieden, wie die Meinungen über den Zustand des Goldes in dem Purpur, die schon aus den angegebenen Formeln zum Theil ersichtlich sind. Der Goldpurpur wird als Arzneimittel selten angewendet, dient aber häufig zur Bereitung des Rubinglases, künstlicher Edelsteine und in der Porzellanmalerei als färbende Substanz. Das *Blei* verbindet sich ebenfalls leicht mit dem *Golde;* dieses wird schon durch einen geringen Bleigehalt spröde, kann aber durch Abtreiben auf der Kapelle davon wieder getrennt werden. Die Verbindung von *Eisen* und *Gold* ist geschmeidig, hat eine graue oder weisse Farbe, lässt sich härten und zu schneidenden Werkzeugen verwenden. Das *Gold* wird zu Münzen und zu Goldarbeiten immer mit *Silber* oder mit *Kupfer* oder mit beiden zugleich legirt, damit es mehr Härte, Festigkeit, Dauerhaftigkeit und Elasticität bekömmt. Man nennt diese Beimischung die *Karatirung* und zwar *rothe Karatirung*, wenn Gold mit Kupfer, *weisse Karatirung*, wenn dasselbe mit Silber, und *gemischte Karatirung*, wenn es mit beiden zugleich vermischt ist. 1 Pfund Münzgewicht, = 16 Loth, wird in 24 Karat, das Karat in 12 Grän eingetheilt; 24karatiges Gold ist also rein, 23karatiges enthält 1 Karat Kupfer oder Silber, 22karatiges 2 Karat u. s. f. In den *österr. Staaten* werden drei gesetzlich bestimmte Goldlegirungen verarbeitet. Das *Probegold Nr.* 1 von 7 Karat und 10 Grän Gold und 16 K. 2 G. Kupfer, heisst auch *Thalergold*, weil 1 Quentchen Markgewicht 1 fl. 30 kr. werth ist; das *Probegold Nr.* 2 von 13 K. 1 G., wovon das Gewicht eines Quentchens oder Ducaten 2 fl. 30 kr. kostet; und das *Probegold Nr.* 3 von 18 K. 5 G., wovon das Gewicht eines Ducaten 3 fl. 30 kr. werth ist. Die Juweliere bedienen sich, um den Bijouterien aus geringem Golde die schönere gelbe Farbe zu geben, die das feine Gold zeigt, wenn es nicht polirt ist, einer Zusammensetzung, die unter dem Namen Farbe bekannt ist, und aus einer kochenden Auflösung von 8 Gthle. Salpeter, 1 Gthle. Kochsalz und 1 Gthle. Alaun in Wasser besteht. Um die Karatirung beiläufig zu erkennen, bedient man sich des *Probiersteines* und der *Goldstreichnadeln*. Die genauere Ausmittlung des Goldgehaltes der *rothen Karatirung* geschieht *durch* das *Abtreiben* des Kupfers *mit Blei* auf der Kapelle, auf dieselbe Weise, wie beim Silber, nur dass man das Gold heisser blicken lassen muss. Der Goldgehalt der *weissen Karatirung* wird *mittelst* der *Quartirung* oder *durch Auflösen in Königswasser* bestimmt. Das *Goldamalgam*, *Aurum hydrargyratum*, welches wie das Silberamalgam bereitet wird, krystallisirt in vierseitigen Säulen, wenn es auf 6 Th. Quecksilber 1 Th. Gold enthält. Es wird als Arzneimittel gebraucht und zur Feuervergoldung verwendet; die Amalgamation dient zur Ausbringung des Goldes aus den Erzen.

Digitized by Google

Platin, *Platina*, Pt = 123,3260.

453. Das *Platin*, *Weissgold*, *Platina del Pinto*, ist zuerst in Amerika im goldführenden Sande des Pintoflusses, in neuerer Zeit auch am Ural in Sibirien entdeckt worden, wurde gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts (1741) durch Woot's nach Europa gebracht und von dem Schweden Scheffer 1752 als ein eigenthümliches Metall bestimmt. Es kommt in der Natur immer gediegen und zwar nach Boussingault in einer vulkanischen Gebirgsart vor, die infolge der Verwitterung, zu einer Art Sand zertrümmert ist, welchem verschiedene nicht zerstörbare metallische Mineralien eingemengt sind und worin man oft noch zusammenhängende unzerstörte Stücke jener ursprünglichen Gebirgsart mit den eingesprengten Metallen findet.

Die sandartige Masse wird aus den Platinsandlagern ausgegraben und durch Schlemmen von den leichteren Theilen getrennt. Die zurückbleibenden schweren Theile (die *rothe Platin*) bestehen aus dem Platinerz, aus *Osmium-Iridium*, aus Gold und aus Chrom- und Titaneisen, nicht selten mit kleinen Hyacinthen. Das Gold wird daraus durch Amalgamation, das Eisenerz durch wiederholtes Schlemmen, oder beide werden zugleich durch kalte Digestion mit verdünntem Königswasser entfernt. Das Platinerz besteht sodann aus unregelmässigen, rundlichen oder abgeplatteten, verschiedentlich grossen, meistens aber sehr kleinen Körnern, die Spuren von Krystallisation zeigen. Das grösste bis jetzt gefundene Platinerzstück war der bei Nischne-Tagilsk am Ural im Jahre 1828 gefundene, 10 Pf. schwere Platinklumpen; aus Amerika hat v. Humboldt ein wie ein Taubenei grosses, 1080,6 Gran schweres Stück als eine Seltenheit mitgebracht. Das Platinerz ist hauptsächlich aus Platin und Eisen und ausserdem aus Kupfer, Palladium, Rhodium und gewöhnlich auch Iridium zusammengesetzt. Zwischen dem amerikanischen und ural'schen Platinerz ist in dieser Beziehung keine bedeutende Verschiedenheit bekannt.

Um das Platin aus seinem Erze auszuscheiden, wird dieses wiederholt so lange mit conc. Königswasser erhitzt, als die Flüssigkeit noch braun gefärbt wird, worauf die mit 10 Th. Wasser verdünnte, möglichst neutrale Auflösung mit überschüssigem Salmiak versetzt und der erhaltene röthlichgelbe, gut ausgewaschene Nie-

Digitized by Google

derschlag geglüht wird. Man erhält auf diese Art eine graue, glanzlose, lockere, poröse Masse, den sogenannten *Platinschwamm* oder das schwammige Platin, welches durch wiederholtes Zusammenpressen, Glühen und Hämmern, oder durch Zusammenschmelzen mit Arsenik und Kali, nachheriges Glühen an der Luft und Hämmern zu schmiedbarem *geschmeidigen Platin* vereiniget wird. Das auf die angezeigte Art dargestellte Platin ist das gewöhnliche, im Handel vorkommende, iridiumhaltige Platin. Um *reines Platin* zu erhalten, muss man die Auflösung in Königswasser mit gesättigter salzs. Kalilösung fällen und das mit Kalium-Iridiumchlorid gemengte und davon roth gefärbte Kalium-Platinchlorid auf einem Filtrum mit einer verdünnten salzs. Kalilösung so lange auswaschen, als die ablaufende Flüssigkeit von blaus. Eisenoxydullösung noch blau gefärbt wird, sodann trocknen mit seinem doppelten Gewichte kohlens. Kali innig vermengen und das Gemenge in einem Platintiegel bis zum anfangenden Schmelzen der Masse erhitzen; worauf man die Salze zuerst mit Wasser, dann mit heisser Salzs. auszieht und das zurückbleibende Pulver, metallisches Platin mit Iridiumsesquioxydul, mit verdünntem Königswasser behandelt, welches das Platin auflöst und das Oxyd mit Platiniridium zurücklässt. Dieser Rückstand wird nun mit conc. und mit etwas Chlornatrium versetztem Königswasser behandelt, welches Iridiumplatin auflöst und das Oxyd zurücklässt, diese Lösung wird nun wie die vorige mit salzs. Kali gefällt und weiter wie oben behandelt. Die gelbe iridiumfreie Platinauflösung wird nun mit Salmiaklösung gefällt, wodurch man einen schön hellgelben reinen Platinsalmiak erhält, der dann wie oben weiter behandelt wird.

Zur Bereitung eines *Platinschwammes* von vorzüglicher Zündkraft muss das Platin ganz rein, der Salmiak durch Krystallisation gereiniget worden seyn; der Platinsalmiakniederschlag muss mit reinem dest. Wasser wiederholt gut ausgewaschen und zuletzt noch mit sehr verdünnter Schwefels. gekocht und nach dem Auswaschen mit reinem Wasser in einem Tiegel fest eingestampft und über der Weingeistflamme bis zur Zerlegung geglüht werden. Die einfachste und zweckmässigste *Methode* das *Platin geschmeidig zu machen*, hat Wollaston kurz vor seinem Tode bekannt gemacht. Der Hauptsache nach besteht sie darin, dass man mit Wasser sehr fein zerriebenes Platin, welches weder glänzende Blättchen, noch schon zusammenhängende Theile enthalten darf, im nassen Zustande in einer metallenen Form mit der grössten Gewalt zusammenpresst, und die so zusammenhängend gemachte Masse nach dem Austrocknen in einem Tiegel einer sehr heftigen Weissglühhitze aussetzt. Hiedurch schweissen die kleinsten Theilchen so zusammen, dass sich das Stück nun unter dem Hammer

Digitized by Google

bearbeiten lässt. Die Methode, mit Arsenik das Platin schmiedbar zu machen, wurde früher von Jeanetty, einem Goldarbeiter zu Paris, im Grossen ausgeführt. Nach Liebig erhält man den *Platinmohr am besten*, wenn man reines Platinchlorür in der Wärme in conc. kaustischem Kali auflöst und der heissen Auflösung unter Umrühren allmälig Alkohol so lange zusetzt, bis ein durch Kohlensäuregas-Entwicklung verursachtes Aufbrausen entsteht, welches so heftig wird, dass man ein sehr geräumiges Gefäss dazu verwenden muss, wenn man nicht etwa Verlust erleiden will; dabei schlägt sich aber ein sammetschwarzes schweres Pulver nieder, welches, durch wiederholtes Kochen mit Alkohol, Salzs., Kali und endlich 4—5mal mit Wasser, vollkommen ausgewaschen, und in einer Schale, ohne es mit Papier in Berührung zu bringen, getrocknet wird. Ist der Alkohol nicht vollständig entfernt worden, so wird das lampenrussähnliche Pulver beim Trocknen glühend und verliert seine Eigenschaften. Eine noch leichtere Methode hat Döbereiner angegeben. Man übergiesst kalihaltiges Platinoxyd mit Ameisens. und digerirt es so lange damit, als noch bei Zusatz von Säure, Aufbrausen von Kohlensäuregas-Entwicklung statt findet. Nach dem Auswaschen und Trocknen erhält man aber ein *Platinpulver, das wenig oder gar nicht auf Alkohol und Aether wirkt.* Auch durch Fällen einer Platinauflösung mit Zink erhält man einen Platinmohr.

Das *reine geschmiedete Platin* hat eine stahlgraue, ins Silberweisse ziehende Farbe, ist geschmeidig wie Gold und Silber, lässt sich zu sehr feinen Drähten ausziehen und zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen, ist viel weicher als Silber und nimmt eine gute Politur an. Das *iridiumhaltige* oder *gewöhnliche Platin* ist aber härter als Kupfer (wodurch dasselbe mehr Festigkeit, Dauerhaftigkeit und Brauchbarkeit hat). Das Platin ist der schwerste aller bekannten Körper, sein spec. Gew. variirt gewöhnlich zwischen 21 und 22—21,45 bis 21.74; nach Clond soll aber das reinste ein spec. Gew. von 23,54? haben. Für sich ist das Platin im heftigsten Schmelzofenfeuer unschmelzbar, aber es erweicht und lässt sich schweissen. In der durch Oxygengas angefachten Weingeist- oder Ätherflamme oder in der Flamme des Knallgasgebläses schmilzt es, es geräth sodann bei einer gewissen T. sogar ins Kochen und sprüht Funken. Das abgetropfte, zu

Digitized by Google

Kugeln erstarrte Platin zeigt nicht selten auf der Oberfläche eine Verglasung, welche von dem Kieselgehalte des Platins herrührt. — Das *fein zertheilte Platin* und ein guter *Platinschwamm*, welche beide durch Druck unter dem Polirstahl metallisch glänzend werden, ebenso das zweckmässig bereitete *Platinpulver*, haben die Eigenschaft, an der Luft das damit in Berührung kommende Hydrogengas unter Erglühen zu entzünden, andere Gasarten wie Holzkohle zu absorbiren und in ihren Poren unter Wärmeentwicklung zu verdichten. (Diese Temperaturerhöhung steigt bei Berührung des, unter der Luftpumpe mittelst Schwefels., vollkommen von Luft und Wasser befreiten Platinmohrs mit der Luft bisweilen bis zum Glühen.) Das Platinpulver veranlasst überdiess die Oxydation des Alkoholdampfes und wird sogleich glühend, wenn man es auf einen mit Alkohol befeuchteten Körper fallen lässt. Den flüssigen Alkohol, womit es getränkt ist, entzündet es zwar nicht, verwandelt ihn aber doch in Berührung mit der Luft in Essigs. und in Acetat, welche sich beide sogleich verflüchtigen. Äther erhitzt sich dabei oft bis zum Entflammen. Der Platinschwamm und das Platinpulver erleiden dabei keine Veränderung und behalten diese Eigenschaften bei, wenn sie nicht andern Agentien, wie Kohle und kohlenhaltigen Substanzen, Fett u. s. w. Ammoniak und ammoniakhaltiger Luft, der Weissglühhitze u. s. w. ausgesetzt werden. Der Platinschwamm dient als eudiometrische Substanz, bei der Gasanalyse und als Feuerzeug; das Platinpulver wird zur Bereitung der Essigsäure, der Schwefels. angewendet und das geschmiedete Platin wird wegen seiner Unzerstörbarkeit durch die meisten Säuren, Alkalien und Salze zu sehr dauerhaften chemischen und pharmaceutischen Geräthschaften gebraucht, auch hat man es bereits zu Münzen ausgeprägt, zu Bijouterien und zum Platiren benutzt.

454. Das Platin bleibt selbst bei den höchsten Hitzegraden an der Luft unverändert, löst sich in keiner Säure auf, wird auf nassem Wege nur durch Chlorwasser und Königswasser oxydirt und aufgelöst, beim Schmelzen mit Alkalien oder Salpeter aber auch auf

Digitized by Google

trockenem Wege oxydirt. Man kennt mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen des Platins, das Oxydul und das Oxyd, das intermediäre Sesquioxydul ist noch zweifelhaft. Das *Platinoxydul*, $\dot{P}t = 92{,}5\ Pt + 7{,}5\ O$, welches man durch Digestion des Platinchlorürs mit Ätzkali als ein schwarzes *Hydrat* erhält, wird in der Hitze schon für sich, mit brennbaren Stoffen sogar unter Detonation reducirt und bildet mit Säuren *bräunlichgrüne Platinoxydulsalze*. Das *Platinsesquioxydul*, $\ddot{P}t$, scheint bei der Zerlegung des Knallplatins durch kochende Salpeters. und beim Glühen des Platins mit Kalihydrat oder Salpeter gebildet zu werden und erscheint als *ein dunkelgraues* oder *grünlichgelbes Pulver*. Das *Platinoxyd*, $\dddot{P}t = 86{,}05\ Pt + 13{,}05\ O$, wird erhalten, wenn man salpeters. Platinoxydlösung zur Hälfte mit Ätznatron fällt und erscheint als *röthlichbraunes*, voluminoses, dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat völlig ähnliches *Platinoxydhydrat*, welches beim Erhitzen anfangs unter Verlust des Wassers *schwarzbraun*, dann aber reducirt wird. Mit Säuren bildet es die *gelben* oder *rothen* oder *braunen Platinoxydsalze*, welche widerlich herb metallisch schmecken, aber sonst noch wenig bekannt sind. Ihre Lösungen werden durch Alkalien gefällt, der Niederschlag ist beim Überschuss derselben ein schwerlösliches Doppelsalz. Jod und hydriods. Salze färben die sehr verdünnten blassgelben Platinsalzlösungen dunkelbraun. Hydrothions. schlägt sie schwarz nieder, Phosphor, mehrere Metalle, Metalloxyde und Salze, so wie viele organische Substanzen fällen sie metallisch. Durch Hitze werden sie unter Zurücklassung von metallischem Platin zerstört. Das Platinoxyd hat aber auch zu den Basen eine ziemlich bedeutende V. Es verbindet sich mit den Alkalien, alkalischen Erden und mehreren Metalloxyden zu unlöslichen *platinsauren Salzen*. Durch Reduction des Platins mit Hydrogen erhält man einen schwarzen, beim Erhitzen für sich detonirenden Körper, *Wasserstoffplatin?* Das *salpeters. Platinoxyd* erhält man durch wechselseitige Zerlegung einer schwefels. Platinoxydlösung mit wässerigem salpeters. Baryt. Das *platins. Ammoniak*, das *Knallplatin* von Ed. Davy durch Fällen von schwefels. Platinoxydlösung mit Ammoniak und durch Digestion des Niederschlags mit verdünnter kaustischer Natronlauge rein dargestellt, ist ein dunkelbraunes, erst bei 214° explodirendes Pulver. *Kohlenplatin* bildet sich leider, wenn man Platingefässe in der Flamme der Weingeistlampe so tief einsetzt, dass sie sich mit Russ bedecken; dieser Russ (Kohlenplatin) lässt nämlich nach Verbrennung der Kohle ein aufgelockertes Platin von dunkelgrauer Farbe zurück, das durch Scheuern vom Gefässe entfernt werden muss. Beim Schmelzen von blaus. Eisenoxydulkali in Berührung mit Platin entsteht *Cyanplatinkalium*.

Digitized by Google

Mit dem Bor verbindet sich das Platin durch Schmelzen mit Borax und Kohle zu dem harten und spröden *Borplatin*. Der Phosphor verbindet sich leicht mit dem Platin, besonders wenn phosphors. Salze in Berührung mit Platin, bei höherer T. mit Kohle oder kohlenhaltigen Körpern zerlegt werden. Das *Phosphorplatin* ist silberweiss, spröde, aber sehr leichtflüssig (Durchlöcherung der Platingefässe) und wird bei hoher T. in Berührung mit der Luft unter Phosphorverbrennung zersetzt. Das Platin vereinigt sich auch mit dem Schwefel auf trocknem und nassem Wege leicht und verbrennt sogar in feinzertheiltem Zustande in Schwefelgas. Das *Platinsulfuret*, $\dot{P}t = 85{,}98\ Pt + 14{,}02\ S$, wird durch Erhitzen eines Gemenges von Platinsalmiak und Schwefel in einer Retorte als eine graue metallische Masse, oder durch Zersetzung von salzs. Platinoxydullösung mit einem Sulfhydrat erhalten. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel mit Zurücklassung von Platin. Das *Platinbisulfuret*, $\ddot{P}t = 75{,}41\ Pt + 24{,}59\ S$, wird durch Fällen von salzs. Platinoxydnatron mit Schwefelwasserstoffgas, oder von salzs. Platinoxyd mit einem tropfenweise zugesetzten Sulfhydrat als ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen im luftleeren Raume schwarzes Pulver erhalten, welches an der Luft oxydirt und feucht wird, in der Glühhitze in Platinsulfuret sich umwandelt, und das im lufttrocknen Zustande nach Döbereiner das Kohlenoxydgas in kohlens. Gas, die Kohlenwasserstoffgase aber sogar bei Ausschluss der Luft in Essigs. verwandeln soll. Beide Schwefelplatine sind Schwefelbasen; das Bisulfuret verbindet sich aber auch mit stärkeren Schwefelbasen, wie mit Alkalien und Sulfhydratalkalien. — Das *schwefels. Platinoxyd* wird entweder durch Auflösen von Platinoxydhydrat in Schwefels. oder durch Abdämpfen von Platinchlorid mit Schwefelsäure bis zur Trockne oder durch wiederholtes Abziehen von Salpeters. über Platinbisulfuret erhalten und stellt eine schwarze, glänzende, poröse Masse dar, welche an der Luft zerfliesst, in Wasser leicht löslich ist, sauer metallisch scharf schmeckt, Lackmus röthet. Das *Jodplatin*, durch Fällen einer Platinsalzlösung mit hydriods. Alkalien erhalten, ist dunkelbraun und in Wasser und Salzlaugen löslich.

455. Das *saure salzs. Platinoxyd*, das *saure Platinchlorid* erhält man durch Auflösen des Platins in Chlorwasser oder Königswasser, die Auflösung geht aber wegen geringerer V. des Metalls zum Chlor langsamer, schwieriger, als die des Goldes und nur in der Hitze vor sich. Durch vorläufiges Legiren mit Silber wird seine Auflösung beschleunigt und das Chlorsilber bleibt liegen. Die reine *Platinauflösung* ist eine *gelbe* Flüssigkeit von herb metallischem Geschmack, färbt die Haut braun und liefert beim Verdünsten gelbe

Digitized by Google

Krystalle, welche beim Erhitzen das Wasser und die überschüssige Salzs. verlieren und eine schwarzbraune Salzmasse, das *Platinchlorid*, $Pt\,\dot{C}l^3 = 58{,}212\ Pt + 41{,}788\ Cl$, zurücklassen, welches sich im Wasser zu einer *dunkelbraunen* Flüssigkeit in *neutralem salzs. Platinoxyd* auflöst, und sich beim Erhitzen im Sandbade bis auf 250° unter Entwicklung von Chlorgas zu *Platinchlorür, halb Chlorplatin*, $Pt\,\dot{C}l = 73{,}588\ Pt + 26{,}412\ Cl$, eine olivengrüne, in Wasser unlösliche, durch kochendes Wasser aber von dem noch anhängenden Platinchloride zu reinigende Masse verwandelt. Dieses Platinchlorür wird in starker Hitze reducirt, durch Alkalien in Platinoxydul, durch Alkalien und Weingeist in Platinpulver verwandelt, dient zur Bereitung des Platinpulvers, des Platinoxyduls u. s. w. Das saure salzs. Platinoxyd wird unter dem Namen *Platina muriatica* als *Arzneimittel* gebraucht.

456. Das *Ammoniumplatinchlorid, salzs. Platinoxydammoniak*, der *Platinsalmiak*, $= \dot{N}H^4\dot{C}l + Pt\dot{C}l^2$, wird durch Fällen der reinen Platinauflösung mit Salmiaklösung als ein schön hellgelbes, krystallinisches, schwerlösliches Pulver erhalten, welches 48 Proc. Platin enthält, zur Darstellung des Platins und als *Arzneimittel* gebraucht wird. Das *Kaliumplatinchlorid, salzs. Platinoxydkali*, wird auf dieselbe Art durch salzs. Kalilösung gefällt, ist auch dem Platinsalmiak dem Ansehen nach ganz ähnlich, besteht aber aus $K\dot{C}l + Pt\,\dot{C}l^2$ und enthält 40 Proc. Platin. Das leicht *lösliche Natriumplatinchlorid, salzs. Platinoxydnatron*, $Na\,\dot{C}l + Pt\,\dot{C}l^2 + 6\dot{H}$, enthält 34 Proc. Platin, krystallisirt und wird wie *Platina muriatica* von Cullerier als *Arzneimittel* gebraucht. Das *Ammoniumplatinchlorür* ist nach Magnus ein grünes krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, das *Kaliumplatinchlorür* krystallisirt aber in rothen Säulen und ist leicht löslich in Wasser. Das Platin wird von reinem Brom bei gewöhnlicher T. auch nur wenig angegriffen, aber durch Kochen in Bromwasser oder in einem Gemische von Hydrobroms. und Salpeters. ebenso wie im Chlor- und Königswasser aufgelöst. Das *Bromplatin* ist in den meisten Beziehungen dem Chlorplatin ähnlich.

457. Das *Platin legirt* sich leicht mit den meisten Metallen. Mit dem *Kiesel* verbindet es sich ausserordentlich leicht und wird durch eine grössere Menge desselben sehr schwer löslich. Die übrigen Legirungen mit den Metallen der Erden und der alkalischen Erden, sind noch nicht untersucht. Der *Platinschwamm* verbindet sich *mit Arsenik* unter Feuererscheinung und schmilzt; beim Glühen an der Luft kann der Arsenik wieder entfernt werden. Mit dem *Kalium* vereinigt sich das *Platin* sehr leicht bei höherer T., die Legirung setzt im Wasser kleine schwarze Schuppen Wasser-

Digitized by Google

stoffplatin?, ab, während das gebildete Kali aufgelöst wird. Das *platins. Kali* (auch ein *Knallplatin*), wird durch Rothglühen eines befeuchteten Gemenges von Kaliumplatinchlorid mit Kalihydrat und durch Auswaschen der geschmolzenen zinnoberrothen Salzmasse als ein rostähnliches Pulver erhalten, das 7 Proc. Kali enthält, in Salzs. vollständig löslich ist, beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen Platinoxydulkali liefert und mit brennbaren Körpern heftig detonirt. Eine Legirung von 16 Th. *Kupfer*, 1 Th. *Zink* und 7 Th. *Platin* gibt nach Cooper ein dem *Golde* täuschend *ähnliches* Metallgemisch, welches zu Verzierungen gebraucht wird. Durch Vermischen mit einer gewissen Menge *Silber* wird das *Platin* in Königswasser *leichter* und selbst in Salpeters. *löslich*, daher man auch platinhaltiges Gold am besten durch Zusammenschmelzen mit Silber und Behandlung mit Salpeters. vom Platin scheidet. In neuerer Zeit werden sowol metallene (kupferne), als andere Gegenstände (Glas, Porzellan) mit Platin überzogen oder *platinirt*. Letzteres geschieht nach Döbereiner, indem man Chlorplatin mit Alkohol in der Wärme in eine braune Masse verwandelt, welche, in vielem Weingeist gelöst, eine geistige Flüssigkeit liefert; in diese taucht man nun die Geräthschaften ein, befeuchtet sie gleichförmig damit, trocknet sie dann an der Luft und erhitzt sie zuletzt über der Weingeistflamme bis zum Glühen, wo dieselben mit einem spiegelglänzenden Platinüberzug bedeckt erscheinen.

Das Iridium, *Iridium*, Ir = 123,3499.

458. Das *Iridium* wurde 1803 von Tennant zugleich mit dem Osmium entdeckt; es kommt mit diesem verbunden vor und findet sich auch in dem Platinerz. Es wird durch Glühen des Iridiumsalmiaks oder durch Reduction des Iridiumoxydes dargestellt und als ein graues, dem Platinschwamm ähnliches Pulver erhalten, welches äusserst schwer, schwerer als Platin und nur bei der Entladung einer colossalen galvanischen Batterie, schmelzbar ist, dann zwar eine weisse Farbe und starken Glanz bekommt, aber auch spröde ist und sich nicht schweissen lässt. Sein spec. Gew. ist nach Children 18,68, indessen war die zur Bestimmung desselben angewendete Kugel porös. In fein zertheiltem Zustande als *Iridiumpulver*, *Iridiummohr* ist es schwarz und veranlasst die Oxydation des Hydrogen und des Alkohols eben so und noch besser, als Platin, wird aber beim Glühen an der Luft leicht selbst oxydirt. Man kennt 4 Oxydationsstufen, das *Iridiumoxydul*, = Ir, durch Digestion des Iridiumchlorürs mit Ätzkalilauge dargestellt,

Digitized by Google

ist ein *schwarzes Pulver*, welches mit Wasser ein *gewöhnlich graues Hydrat*, mit Säuren *schmutzig grüne Salze* liefert. Das *Iridiumsesquioxydul*, $= \ddot{I}r$, bildet sich beim Glühen des Metalls an der Luft, oder mit Kalihydrat oder mit Salpeter, als ein *blaulich schwarzes Pulver*, welches mit Wasser ein *braunes Hydrat*, mit Säuren *rothe* oder *braune Salze* und mit Alkalien die iridiumsauren Salze bildet. Das *Iridiumoxyd*, $= \dot{I}r$, ist im isolirten Zustande nicht bekannt, wird aber in Oxygens., in Alkalien und Salzen aufgelöst gefunden und färbt die Lösungen *dunkelgelb*. Das *Iridiumsesquioxyd*, $= \ddot{I}r$, bildet ein *bräunlich* oder *grünlichgelbes Hydrat*, welches mit Salzs. ein *gelbes* oder *rosenrothes Salz* liefert, dessen Verhalten zu Oxygens. aber noch unbekannt ist. Durch Desoxydation der höheren Iridiumoxyde und Oxydsalze mittelst Hydrothions., Eisenvitriol, Zinnsolution u. s. w., oder durch Oxydation der niederen Oxyde und Oxydsalze erhält man *blaue*, *grüne* u. s. w. Verbindungen von Oxydul und Sesquioxydul oder ihren Salzen, und man kann so in den Lösungen der Iridiumsalze alle Regenbogenfarben hervorbringen. Das *Kohleniridium* bildet sich auf eine ähnliche Weise wie das Kohlenplatin und ist schwarz und verbrennt wie Feuerschwamm zu metallischem Iridium. Das *Phosphoriridium* sieht dem reinen Iridium ähnlich und verbrennt in der Glühhitze zu phosphors. Iridiumoxydul und Metall. Mit dem Schwefel verbindet sich das glühende Iridium unmittelbar. Durch Fällen der entsprechenden Chlorverbindungen mit Schwefelwasserstoffgas erhält man das *Iridiumsulfuret*, das *Iridiumsesquisulfuret*, das *Bi-* und das *Trisulfuret*, diese proportionalen Verbindungen sind aber rücksichtlich ihrer Eigenschaften noch nicht genau untersucht. Mit dem Chlor verbindet sich das Iridium ebenfalls in 4 Verhältnissen. Das *Iridiumchlorür* ist $= Ir\,\dot{C}l$. Das *Iridiumsesquichlorür* ist $= Ir\,Cl^3$. Das *Iridiumchlorid* ist $= Ir\,Cl^4$ und das *Iridiumsesquichlorid* ist $= Ir\,Cl^6$. Der *Iridiumsalmiak* wird auf dieselbe Art wie der Platinsalmiak aus der Iridiumauflösung als *rother Niederschlag* erhalten. Mit den Metallen *legirt* sich das Iridium nur bei sehr hoher T. Die Legirung von höchstens einigen Procenten Iridium mit Platin ist geschmeidig, hart und daher dauerhafter als Platin selbst. Die Legirung von Platin mit mehr Iridium ist brüchig und eine Legirung von gleichen Theilen ist ganz spröde aber schweissbar.

Palladium, Pd = 66,5899.

Das *Palladium* ist 1803 von Wollaston entdeckt worden, findet sich in geringer Menge im Platinerz, kommt in dem brasi-

Digitized by Google

lianischen Platinsande in kleinen Körnern vor und ist in Begleitung von gediegenem Golde und Selenblei neuerlich bei Tilkerode am Harz von Zinken und Bennecke entdeckt worden. Es wird nach Wollaston durch Glühen des Cyanpalladiums rein dargestellt, ist dem Platin in Farbe, Glanz und Härte sehr ähnlich und fast eben so strengflüssig, lässt sich aber leichter schweissen und hat ein spec. Gew. von 11,3—11,8. Es ist in Salpeters. und Königswasser auflöslich, die neutrale Auflösung wird durch Quecksilbercyanid blassgelb als Cyanpalladium gefällt. Man kennt 2 Oxydationsstufen. Das *Palladiumoxydul*, $=\dot{P}d$, ist *schwarz*, sein *Hydrat* ist *dunkelbraun*, es bildet *mit Säuren Salze* und löst sich in reinen Alkalien auf. Das *Palladiumoxyd*, $=\ddot{P}d$, ist im *Hydratzustande dunkelgelblichbraun* wie Ambra, löst sich nur *schwer in Säuren* auf, gibt *mit Salzs. Chlor*, und *löst sich in Alkalien* auf. Das *Kohlenpalladium* bildet sich auf ähnliche Weise wie das Kohlenplatin, nur viel häufiger und als warzenartige Kohlenmasse, welche beim Verbrennen reines poröses Palladium liefert. Das *Phosphorpalladium* ist leichtflüssig. Das *Palladiumsulfuret*, $=\dot{P}d$, ist leichtflüssig, spröde, metallisch glänzend und grauweiss. Mit dem Chlor verbindet sich das Palladium in zwei Verhältnissen. Das *Palladiumchlorür* ist $=PdCl$ und das *Palladiumchlorid* ist $=PdCl^4$. Die *Palladiumlegirungen* sind meistens spröde. Mit *Quecksilber* gibt es ein festes schwarzes Pulver, woraus das Quecksilber nur durch lange fortgesetzte Weissglühhitze verjagt werden kann. Man verfertiget aus Palladium sehr dauerhafte und an der Luft unveränderliche getheilte Kreisbogen zu astronomischen und mathematischen Instrumenten.

Rhodium, R = 65,1387.

Das *Rhodium* ist ebenfalls von Wollaston 1803 entdeckt worden und findet sich im Platinerz. Es wird durch heftiges Glühen von Natrium-Rhodiumchlorid und Aussüssen des Rückstandes oder durch Erhitzen desselben Doppelsalzes in einem Strom Hydrogengas und Ausziehen des Kochsalzes als ein graues Pulver dargestellt; durch Weissglühen von geschmolzenem Schwefel oder Arsenikrhodium an der Luft aber als eine zusammenhängende, sehr poröse silberweisse Masse erhalten. Sein spec. Gew. ist ungefähr 11,0. Es ist spröde, sehr hart und zerreiblich, ungemein strengflüssig und nicht schweissbar; für sich allein ist es in allen Säuren auch im Königswasser unlöslich und wird von diesem nur in Verbindung mit Platin, Kupfer, Wismuth oder Blei aufgelöst. Beim Vermengen des Pulvers mit Chlorkalium oder Natrium und Erhi-

Digitized by Google

tzen des Gemenges in Chlorgas erhält man aber ein leicht lösliches Doppelsalz. Das Rhodium hat zum O. eine ziemlich grosse V. und oxydirt schon beim Glühen an der Luft. Im isolirten Zustande kennt man nur das *Rhodiumoxyd*, $= \ddot{R}$, dieses ist kaffeebraun, sein *Hydrat* ist *grünlichgrau*, seine *Salze* sind *gelb* und *roth*. Das *Rhodiumoxydul*, $= \dot{R}$?, scheint sich beim Glühen des Metalls an der Luft mit dem Vorigen zu bilden und dieses Doppeloxyd scheint $= \dot{R}^3\ddot{R}$ zu seyn, auch durch Zersetzung des unlöslichen Chlorrhodiums mit Ätzkalilauge erhält man ein *anderes Doppeloxyd*, das $= \dot{R}^3\ddot{R}$ zu seyn scheint. Das *Schwefelrhodium* ist metallisch und graublau. Das *Rhodiumchlorür*, $= R Cl^3$, ist unlöslich. Das *Rhodiumchlorid*, $= R Cl^3$, ist in Alkohol auflöslich. Die *Rhodiumlegirungen* sind noch wenig bekannt. Das Rhodium verbessert den Stahl und wird auch für sich zu Schreibfedern verwendet.

Osmium, Os = 124,4487.

Das *Osmium* ist 1803 von Tennant entdeckt worden und kommt mit Iridium verbunden in dem Platinsande und in dem Platinerz selbst vor. Es wird durch Reduction des Osmiumoxyds oder der Osmiumsäure dargestellt, erscheint gewöhnlich als ein schwarzes Pulver, kann aber auch als eine zusammenhängende Masse erhalten werden, welche eine weissliche Farbe mit geringem Glanz und einem Stich ins Blaulichgraue hat, ein wenig elastisch-biegsam ist, sich aber leicht pulvern lässt und ein spec. Gewicht von ungefähr = 10 hat. Bei Ausschluss der Luft ist es unschmelzbar und nicht flüchtig. Es zieht bei gewöhnlicher T. O. aus der Luft an, und das mit Quecksilber reducirte Metall ist sehr brennbar, glimmt angezündet fort und verschwindet vollständig unter Verbreitung des heftigen Geruchs der Osmiumsäure. Es lässt sich auch leicht in conc. Salpeters. und Königswasser zu Osmiums. oxydiren und auflösen. Das Osmium hat 4 bestimmte und 1 zweifelhafte Oxydationsstufen. Das *Osmiumoxydul*, $= \dot{Os}$, ist im Hydratzustande ein schwarzes Pulver, welches mit brennbaren Körpern detonirt und mit Säuren dunkelgrüne Salze gibt. Das *Osmiumsesquioxydul*, $= \ddot{Os}$ ist braunschwarz, detonirt beim Erhitzen und gibt mit Säuren gelbbraune oder schwarzbraune Salzlösungen. Das *Osmiumoxyd*, $= \ddot{Os}$, ist ein schwarzes Pulver, welches sich beim Ausschluss der Luft rothglühen lässt, mit brennbaren Körpern detonirt, in Säuren unlöslich, in Alkalien aber löslich ist. Die *Osmiumsäure* oder *das flüchtige Osmiumoxyd*, $= \dddot{Os}$, ist farblos, durchsichtig, kry-

Digitized by Google

stallisirt in Säulen, hat einen äusserst heftigen durchdringenden Geruch und einen brennend scharfen, nicht sauren Geschmack, ihr Dampf reizt die Respirationsorgane und die Augen, sie ist in der Hand weich wie Wachs, schmilzt noch weit unter 100° zu einer wasserklaren Flüssigkeit, kocht leicht und sublimirt sich in Nadeln. In Wasser, Alkohol und Äther ist sie löslich; die Lösung färbt die Haut schwarz. Sie detonirt auf glühenden Kohlen. Durch die oxydirenden Substanzen wird ihre Lösung anfangs purpurroth, dann blau gefärbt und das Osmium endlich als schwarzes Pulver gefällt. Mit den Basen bildet sie *osmiums. Salze*, welche orangegelb sind und gelbe Auflösungen liefern, übrigens aber noch wenig bekannt sind. Durch Desoxydation der höhern Oxydationsstufen und Oxydation der niedern erhält man ein *blaues Oxyd des Osmiums*. Das *Osmium* verbindet sich mit dem *Phosphor* zu einer metallisch weissen Masse. Mit dem Schwefel bildet das Osmium 5 Verbindungsstufen, wovon 4 durch Zerlegung der entsprechenden Chloride mit Schwefelwasserstoffgas, das 5te aber durch Zerlegung der Osmiums. mit Schwefelwasserstoffgas erhalten wird. Sie sind das *Osmiumsulfuret, Sesquisulfuret, Bi- Trisulfuret* und das *Osmiumsulfid*, welches beim Glühen in verschlossenen Gefässen sich entweder in $\dot{O}s + \dddot{O}s$ oder in $\ddot{\ddot{O}}s$ umwandelt. Die vier bekannten Verbindungsstufen des Osmiums mit dem Chlor sind: das *Osmiumchlorür*, $= Os\,Cl^2$, das *Osmiumsesquichlorür*, $= Os\,Cl^3$, das *Osmiumchlorid*, $= Os\,Cl^4$ und das *Osmiumsesquichlorid*, $= Os\,Cl^6$. Die *Osmiumlegirungen* sind wenig bekannt; in so weit man sie kennt, sind sie, wenn sie eine etwas grössere Menge Osmium enthalten, spröde Metallgemische.

Digitized by Google

Tabelle

über den Gehalt der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem spec. Gew. an wasserfreier Säure von Ure.

Spec. Gewicht	Proc. an wasserfreier Säure	Spec. Gewicht.	Proc. an wasserfreier Säure
1,5000	79,700	1,3323	45,429
1,4980	78,903	1,3270	44,632
1,4960	78,106	1,3216	43,835
1,4940	77,309	1,3163	43,038
1,4910	76,512	1,3110	42,241
1,4880	75,715	1,3056	41,444
1,4850	74,918	1,3001	40,647
1,4820	74,121	1,2947	39,850
1,4790	73,324	1,2887	39,053
1,4760	72,527	1,2826	38,256
1,4730	71,730	1,2765	37,459
1,4700	70,933	1,2705	36,662
1,4670	70,136	1,2644	35,865
1,4640	69,339	1,2583	35,068
1,4600	68,542	1,2523	34,271
1,4570	67,745	1,2462	33,474
1,4530	66,948	1,2402	32,677
1,4500	66,155	1,2341	31,880
1,4460	65,354	1,2277	31,083
1,4424	64,557	1,2212	30,286
1,4385	63,760	1,2148	29,489
1,4346	62,963	1,2084	28,692
1,4306	62,166	1,2019	27,895
1,4269	61,369	1,1958	27,098
1,4228	60,572	1,1895	26,301
1,4189	59,775	1,1833	25,504
1,4147	58,978	1,1770	24,707
1,4107	58,181	1,1709	23,910
1,4065	57,384	1,1648	23,113
1,4023	56,587	1,1587	22,316
1,3978	55,790	1,1526	21,519
1,3945	54,993	1,1465	20,722
1,3882	54,196	1,1403	19,925
1,3833	53,399	1,1345	19,128
1,3783	52,602	1,1286	18,331
1,3732	51,805	1,1227	17,534
1,3681	51,068	1,1168	16,737
1,3630	50,211	1,1109	15,940
1,3579	49,414	1,1051	15,143
1,3529	48,618	1,0993	14,346
1,3477	47,820	1,0935	13,549
1,3427	47,023	1,0878	12,752
1,3376	46,226	1,0821	11,955

Digitized by Google

Spec. Gewicht	Proc. an wasserfrejer Säure	Spec. Gewicht	Proc. an wasserfreier Säure
1,0764	11,158	1,0375	5,579
1,0708	10,361	1,0320	4,782
1,0651	9,564	1,0267	3,985
1,0595	8,767	1,0212	3,188
1,0540	7,970	1,0159	2,391
1,0485	7,178	1,0106	1,594
1,0430	6,376	1,0053	0,797

Die zuverlässigste Tabelle über den Procentengehalt des Ammoniaks an wasserfreiem Ammoniak hat H. Davy geliefert.

Spec. Gewicht	Proc. an Wasserfreiem Ammon.	Spec. Gewicht	Proc. an Wasserfreiem Ammon.
0,8720	32,05	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054	25,37
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,9255	19,54	0,9597	10,82
0,9326	17,52	0,9619	10,17
0,9385	15,88	0,9692	9,50
0,9435	14,53	0,9639	9,09
0,9476	13,46	0,9713	7,17
0,9513	12,40		

Über den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure bei verschiedenem spec. Gew. besitzen wir durch Ure's Bemühungen folgende Tabelle, welche auf die T. von +25,50 berechnet ist.

Wasserhalt. Säure	Specifisches Gewicht	Wasserfreie Säure	Wasserhalt. Säure	Specifisches Gewicht	Wasserfreie Säure
100	1,8485	81,54	88	1,7962	71,75
99	1,8475	80,72	87	1,7870	70,94
98	1,8460	79,90	86	1,7774	70,12
97	1,8439	79,09	85	1,7673	69,31
96	1,8410	78,28	84	1,7570	68,49
95	1,8376	77,40	83	1,7465	67,68
94	1,8336	76,65	82	1,7360	66,86
93	1,8290	75,83	81	1,7245	66,05
92	1,8233	75,02	80	1,7120	65,23
91	1,8179	74,20	79	1,6993	64,42
90	1,8115	73,39	78	1,6870	63,60
89	1,8043	72,57	77	1,6750	62,78

Digitized by Google

Wasserhalt. Säure	Specifisches Gewicht	Wasserfreie Säure	Wasserhalt. Säure	Specifisches Gewicht	Wasserfreie Säure
76	1,6630	61,97	38	1,2826	30,98
75	1,6520	61,15	37	1,2740	39,17
74	1,6415	60,34	36	1,2654	29,35
73	1,6321	59,55	35	1,2572	28,54
72	1,6204	58,71	34	1,2490	27,72
71	1,6090	57,89	33	1,2409	26,91
70	1,5975	57,08	32	1,2334	26,09
69	1,5868	56,26	31	1,2260	25,28
68	1,5760	55,45	30	1,2184	24,46
67	1,5648	54,63	29	1,2108	23,65
66	1,5503	53,82	28	1,2032	22,83
65	1,5390	53,00	27	1,1956	22,01
64	1,5280	52,18	26	1,1876	21,20
63	1,5170	51,37	25	1,1792	20,38
62	1,5066	50,55	24	1,1706	19,57
61	1,4960	49,74	23	1,1626	18,75
60	1,4860	48,92	22	1,1549	17,94
59	1,4760	48,11	21	1,1480	17,12
58	1,4660	47,29	20	1,1410	16,31
57	1,4560	46,58	19	1,1330	15,49
56	1,4460	45,68	18	1,1246	14,68
55	1,4360	44,85	17	1,1165	13,86
54	1,4265	44,03	16	1,1090	13,05
53	1,4170	43,22	15	1,1019	12,23
52	1,4073	42,40	14	1,0953	11,41
51	1,3977	41,58	13	1,0887	10,60
50	1,3884	40,77	12	1,0809	9,78
49	1,3788	39,95	11	1,0743	8,97
48	1,3697	39,14	10	1,0682	8,15
47	1,3612	38,32	9	1,0614	7,34
46	1,3630	37,51	8	1,0544	6,52
45	1,3440	36,69	7	1,0477	5,71
44	1,3345	35,88	6	1,0405	4,89
43	1,3255	35,06	5	1,0336	4,08
42	1,3165	34,25	4	1,0286	3,26
41	1,3080	33,43	3	1,0206	2,44
40	1,2999	32,61	2	1,0140	1,63
39	1,2913	31,80	1	1,0074	0,81

Tabelle über den Gehalt der Salzsäure an tropfbarer Salzs. von 1,200 spec. Gew., an salzs. Gas und an Chlor von Ure.

Proc. an tropfb. Salzs. von 1,2000 specif. Gewicht	Specifisches Gewicht	Proc. an salzs. Gas	Proc. an Chlor
100	1,2000	40,777	39,675
99	1,1982	40,369	39,278
98	1,1964	39,961	38,882
97	1,1946	39,554	38,485

Digitized by Google

Proc. an tropfb. Salzs. von 1,2000 specif. Gewicht	Specifisches Gewicht	Proc. an salzs. Gas	Proc. an Chlor
96	1,1928	39,146	38,089
95	1,1910	38,738	37,692
94	1,1893	38,330	37,296
93	1,1875	37,923	36,900
92	1,1857	37,516	36,503
91	1,1846	37,108	36,107
90	1,1822	36,700	35,707
89	1,1802	36,292	35,310
88	1,1782	35,884	34,913
87	1,1762	35,476	34,517
86	1,1741	35,068	34,121
85	1,1721	34,660	33,724
84	1,1701	34,252	33,328
83	1,1681	33,845	32,931
82	1,1661	33,437	32,535
81	1,1641	33,029	32,136
80	1,1620	32,621	31,746
79	1,1599	32,213	31,343
78	1,1578	31,805	30,946
77	1,1557	31,398	30,550
76	1,1536	30,990	30,153
75	1,1515	30,582	29,757
74	1,1494	30,174	29,361
73	1,1473	29,767	28,964
72	1,1452	29,359	28,567
71	1,1431	28,951	28,171
70	1,1410	28,544	27,772
69	1,1389	28,136	27,376
68	1,1369	27,728	26,979
67	1,1349	27,321	26,583
66	1,1328	26,913	26,186
65	1,1308	26,505	25,789
64	1,1287	26,098	25,392
63	1,1267	25,690	24,996
62	1,1247	25,282	24,599
61	1,1226	24,874	24,202
60	1,1206	24,466	23,805
59	1,1185	24,058	23,408
58	1,1164	23,650	23,012
57	1,1143	23,242	22,615
56	1,1123	22,834	22,218
55	1,1102	22,426	21,822
54	1,1082	22,019	21,425
53	1,1061	21,611	21,028
52	1,1041	21,203	20,632
51	1,1020	20,796	20,235
50	1,1000	20,388	19,837
49	1,0980	19,980	19,440
48	1,0960	19,572	19,044
47	1,0939	19,165	18,647
46	1,0919	18,757	18,250
45	1,0899	18,349	17,854

Digitized by Google

Proc. an tropfb. Salzs. von 1,2000 specif. Gewicht	Specifisches Gewicht	Proc. an salzs. Gas	Proc. an Chlor
45	1,0899	18,349	17,854
44	1,0879	17,941	17,457
43	1,0859	17,534	17,060
42	1,0838	17,126	16,664
41	1,0818	16,718	16,267
40	1,0798	16,310	15,870
39	1,0778	15,902	15,474
38	1,0758	15,494	15,077
37	1,0738	15,087	14,680
36	1,0718	14,679	14,284
35	1,0697	14,271	13,887
34	1,0677	13,863	13,490
33	1,0657	13,456	13,094
32	1,0637	13,049	12,697
31	1,0617	12,641	12,300
30	1,0597	12,233	11,903
29	1,0577	11,825	11,506
28	1,0557	11,418	11,109
27	1,0537	11,010	10,712
26	1,0517	10,602	10,316
25	1,0497	10,194	9,919
24	1,0477	9,786	9,522
23	1,0457	9,379	9,126
22	1,0437	8,971	8,729
21	1,0417	8,563	8,332
20	1,0397	8,155	7,935
19	1,0377	7,747	7,538
18	1,0357	7,340	7,141
17	1,0337	6,932	6,745
16	1,0318	6,524	6,348
15	1,0298	6,116	5,951
14	1,0279	5,709	5,554
13	1,0259	5,301	5,158
12	1,0239	4,893	4,762
11	1,0220	4,486	4,365
10	1,0200	4,078	3,968
9	1,0180	3,670	3,571
8	1,0160	3,262	3,174
7	1,0140	2,854	2,778
6	1,0120	2,447	2,381
5	1,0100	2,039	1,984
4	1,0080	1,631	1,586
3	1,0060	1,224	1,191
2	1,0040	0,816	0,795
1	1,0020	0,408	0,397

Digitized by Google

Tabelle über das von der neuen öst. Pharm. bei 40° R vorgeschriebene spec. Gew. folgender flüssiger Arzneimittel.

	Spec. Gew.
Conc. Salpeters.	1,450
Verd. Salpeters.	1,170
Conc. salpetrige Salpeters. haltige Salpeters.	1,500
Phosphors.	1,050
Conc. Schwefels.	1,840
Verd. Schwefels.	1,090
Chlorwasser	1,000
Conc. Salzs.	1,200
Verd. Salzs.	1,070
Reines Ammoniak	0,900
Wässeriges einfach kohlens. Ammoniak	1,100
Wässerige Kalilauge	1,350
Wässeriges einfachkohlens. Kali	1,270
Wässerige salzs. Kalkerde	1,160
Wässeriges salpeters. Silberoxyd	1,275
Wässeriges blaus. Eisenoxydul-Kali	1,125.

Digitized by Google

Der Redacteur bittet folgende Druckfehler, die besonders sinnentstellend sind, zu corrigiren und nachstehende Verbesserungen und Zusätze nicht unbeachtet zu lassen.

Seite	12	Zeile	12	von unten,			statt	Becquerel	lies,	*Becquerel.*
—	56	—	6	erste	Columne	v. u.	statt	19,6155	lies	19,6143.
—	56	—	5	„	„	v. u.	statt	39,2310	lies	39,2285.
—	56	—	6	zweite	Columne	v. u.	statt	27,7478	lies	27,7312.
—	56	—	5	„	„	v. u.	statt	55,4356	lies	55,4624.
—	56	—	8	„	„	v. u.	statt	13,5983	lies	13,6204.
—	56	—	7	„	„	v. u.	statt	27,1966	lies	27,2408.
—	56	—	14	„	„	v. u.	statt	78,9145	lies	78,9750.
—	56	—	13	„	„	v. u.	statt	157,8290	lies	157,9499.
—	57	—	5	erste	Columne	v. o.	statt	85,5840	lies	85,6892.
—	57	—	6	„	„	v. o.	statt	171,1680	lies	171,3784.
—	57	—	11	„	„	v. o.	statt	80,6452	lies	80,2120.
—	57	—	12	„	„	v. o.	statt	161,2904	lies	161,4240.
—	57	—	19	„	„	v. o.	statt	123,3260	lies	123,3499.
—	57	—	20	„	„	v. o.	statt	246,6520	lies	246,6998.
—	57	—	25	„	„	v. o.	statt	123,3260	lies	123,3499.
—	57	—	26	„	„	v. o.	statt	246,6520	lies	246,6998.
—	57	—	27	„	„	v. o.	statt	124,4210	lies	124,4487.
—	57	—	28	„	„	v. o.	statt	248,8420	lies	248,8974.
—	57	—	4	„	„	v. u.	statt	133,0376	lies	88,6918.
—	57	—	3	„	„	v. u.	statt	266,0752	lies	177,3836.
—	57	—	19	zweite	Columne	v. o.	statt	40,1840	lies	40,2514.
—	57	—	20	„	„	v. o.	statt	80,3680	lies	80,5028.
—	57	—	6	„	„	v. u.	statt	8,1320	lies	8,0375.
—	57	—	5	„	„	v. u.	statt	16,2640	lies	16,0750.
—	62	—	9	von unten			statt	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$	lies	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$.
—	91	—	5	von unten ist nach Extractivstoff einzuschalten: *welcher nach Berzelius eine Verbindung von zwei stickstoffhaltigen Körpern ist, die sich wie Säuren verhalten, wovon die eine Quellsäure (A. crenicum), die andere Quellsatzsäure (A. apocrenicum) heisst.*						
—	98	—	8	von unten			statt	Serrurier	lies	*Sertürner.*
—	115	—	17	von unten			statt	$\mathrm{N\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{H}}$	lies	$\mathrm{N\overset{\cdot\cdot}{H}}$.
—	121	—	6	von unten			statt	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$	lies	$\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$.
—	136	—	13	von oben			statt	dem Salze	lies	*den Salzen.*
—	176	—	2	von oben nach erzielen einzuschalten: *Die neueste öst. Ph. hat nun diesen Umstand berücksichtiget und schreibt vor, 1 Pf. reinen Schwefel in einer frisch bereiteten Aetzkalilauge aufzulösen und die erkaltete filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefels. zu fällen.*						
—	212	—	5	von unten			statt	76,8781	lies	78,9750.
—	224	—	10	von oben setze nach oxymuriatica: *in der neuen öst. Ph Chlorum liquidum, Chlorina liquida genannt.*						

Digitized by Google

Seite 225 Zeile 9 v. u. statt Veränderung lies *Verwandtschaft.*
— 235 — 5 v. u. statt muriatica lies *muriaticum.*
— 273 — 9 v. o. setze nach ist *Eisenoxydhydrat in Wasser vertheilt.*
— 325 — 6 v. u. statt Schwefel lies *Schwefelsäure.*
— 344 — 15 v. o. statt schwefelsaurem lies *schwefelsaure.*
— 364 — 26 v. o. statt dem Punct auf dem ersten Ca setze denselben auf das *zweite* Ca.
— 370 — 15 v. u. schalte nach magnesicus *cum Aqua et* ein.
— 389 — 19 v. o. nach Masse einzuschalten *in einen Giesspuckel.*
— 389 — 19 v. o. statt auf einer u. s. w. bis oder, lies *von dem Metall, welches am Boden des Gefässes erstarrt, leicht getrennt wird.*
— 389 — 15 v. u. ist das Comma nach Kohlenstoff wegzustreichen und statt Weinst. lies *Weins.*
— 391 — 8 v. u. ist nach bil- *det* einzuschalten.
— 392 — 11 v. o. ist nach wurde *es* einzuschalten.
— 397 — 20 v. o. statt Sulfidum Stibii lies *Sulfidum subantimoniosum.*
— 408 — 7 v. o. ist nach Schwefelantimon *Sulfidum antimoniosum* einzuschalten.
— 408 — 16 v. o. ist nach Schwefelantimon *Antimonsulfid* einzuschalten.
— 411 — 17 v. u. ist nach Wasser *in* einzuschalten.
— 411 — 16 v. u. ist das Comma nach zerfallendes zu setzen.
— 466 — 12 v. o. ist nach Säurezusatz *nicht* einzuschalten.
— 470 — 11 v. o. ist nach braucht *und als Gegengift der arsenigen Säure empfohlen*, einzuschalten.
— 473 — 18 v. o. ist nach Kohlensäure *und Eisenoxydul* einzuschalten.
— 474 — 4 u. 5 v. u. statt $\overline{\mathrm{H}}$ lies. $\dot{\overline{\mathrm{H}}}$
— 493 — 6 v. u. statt vereiniget lies reiniget.
— 502 — 9 v. u. statt $\overline{\mathrm{H}}$ lies $\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.
— 503 — 1 v. u. statt $\overline{\mathrm{H}}$ lies $\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.
— 525 — 2 v. u. statt Hg lies $\dot{\overline{\mathrm{H}}}$g.
— 544 — 10 v. o. statt Silberoxy lies Silberoxyd.
— 563 — 3 v. o. statt nadiäre lies mediäre.
— 576 — 1 v. o. statt 40° R lies + 14° R.

Digitized by Google

Im Verlage von Mörschner und Jasper,

Buchhändler in Wien, ist zu haben:

(Preise in Conv. Münze.)

Joyce, F., praktische Anleitung zur chemischen Analytik und Probierkunst der Erze, Metallgemische, Erden, Alkalien, brennbaren Substanzen, Mineralwässer und Salzsoolen; oder Grundzüge der mineralogischen Chemie, für Berg- und Hüttenmänner, Mineralogen, Fabrikanten chemischer Producte, Ökonomen, Ärzte, Apotheker und Freunde der Chemie. Aus dem Englischen mit Anmerkungen und Zusätzen von J. Waldauf von Waldenstein. Mit einer Tabelle und vier lithographirten Abbildungen. Neue wohlfeilere Ausgabe. gr. 8. 1834. 1 fl. 12 kr.

Fleckles, Dr. Leop., die herrschenden Krankheiten des schönen Geschlechtes in der Blüthe des Lebens. Die moralischen und physischen Ursachen derselben, die traurigen Folgen, die sie auf das geistige und körperliche Wohlseyn ausüben, und die Mittel ihnen gänzlich vorzubeugen. 8. 1832. br. 1 fl. 20 kr.

——— der ärztliche Rathgeber. Faßliche Darstellung der bewährtesten Maximen und sichersten Mittel zur Bewahrung der Gesundheit, mit besonderer Bezugnahme auf die sitzende Lebensweise für das männliche Geschlecht. 8. 1834. br. 1 fl. 30 kr.

Mühlibach, Dr. N. Th., der Kropf, nach seiner Ursache, Verhütung und Heilung aus dem natürlichen Verhältnisse des Schilddrüsenorganes dargestellt. 8. br. 36 kr.

Encyclopädie der medicinischen Wissenschaften nach dem Dictionnaire de Médecine frei bearbeitet und mit nöthigen Zusätzen versehen. In Verbindung mit mehreren deutschen Ärzten herausgegeben von den D. u. Prof. D. F. L. Meissner und C. Ch. Schmidt. 13 Bände gr. 8. Leipzig 1830—1834 cart. 48 fl. 45 kr.

Einzeln jeder Band: 3 fl. 45 kr.

Digitized by Google

Gedruckt bei A. Strauss's sel. Witwe.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google